

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC
746-4**

Première édition
First edition
1992-12

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

Partie 4:

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

**Expression of performance of electrochemical
analyzers**

Part 4:

Dissolved oxygen in water measured by
membrane covered amperometric sensors



Numéro de référence
Reference number
CEI/IEC 746-4: 1992

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
746-4**

Première édition
First edition
1992-12

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

Partie 4:

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

**Expression of performance of electrochemical
analyzers**

Part 4:

Dissolved oxygen in water measured by
membrane covered amperometric sensors

© CEI 1992 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

Bureau central de la Commission Electrotechnique Internationale 3, rue de Varembe Genève Suisse



Commission Electrotechnique Internationale
International Electrotechnical Commission
Международная Электротехническая Комиссия

CODE PRIX
PRICE CODE

U

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

SOMMAIRE

	Pages
AVANT-PROPOS	4
Articles	
1 Domaine d'application et objet	6
2 Référence normative	6
3 Symboles et définitions	6
3.1 Symboles	6
3.2 Détecteur ampérométrique recouvert d'une membrane	8
3.3 Grandeurs d'influence	8
3.4 Unités	8
3.5 Dérive du zéro	10
3.6 Dérive d'échelle	10
3.7 Tension de polarisation	10
3.8 Sensibilité	10
3.9 Temps de stabilisation	10
4 Présentation des caractéristiques	12
4.1 Dérives de zéro et d'échelle	12
4.2 Caractéristiques additionnelles concernant l'unité détectrice	12
5 Valeurs d'étalons recommandées et étendue des grandeurs d'influence affectant la qualité de fonctionnement des unités électroniques	14
6 Vérification des valeurs	14
6.1 Solutions d'étalonnage	14
6.2 Simulateur d'essai des unités électroniques	14
6.3 Procédure d'essai pour les unités de détection et l'analyseur	14
Annexes	
A Information générale à caractère complémentaire concernant les détecteurs ampérométriques d'oxygène	26
B Technique de préparation des bains d'étalonnage standards par voie de saturation	34
C Solution d'étalonnage pour la mesure de faibles teneurs d'oxygène dans l'eau	38
D Solubilité de l'oxygène dans l'eau	52
E Bibliographie	56

CONTENTS

	Page
FOREWORD	5
Clause	
1 Scope and object	7
2 Normative reference	7
3 Symbols and definitions	7
3.1 Symbols	7
3.2 Membrane covered amperometric sensor unit	9
3.3 Influence quantities	9
3.4 Units	9
3.5 Zero drift	11
3.6 Span drift	11
3.7 Polarization voltage	11
3.8 Sensitivity	11
3.9 Stabilization time	11
4 Procedure for statement	13
4.1 Zero and span drifts	13
4.2 Additional statements on sensor units	13
5 Recommended standard values and ranges of influence quantities affecting the performance of electronic units	15
6 Verification of values	15
6.1 Calibration solutions	15
6.2 Simulator for testing electronic units	15
6.3 Test procedure for sensor units and analyzer	15
Annexes	
A Supplementary general information on amperometric oxygen sensors	27
B Technique for the preparation of batch calibration standards by the saturation approach	35
C Calibration solutions for low levels of oxygen in water measurement	39
D Solubility of oxygen in water	53
E Bibliography	56

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 CEI (Commission Electrotechnique Internationale) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de la CEI). La CEI a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, la CEI, entre autres activités, publie des Normes internationales. Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec la CEI, participent également aux travaux. La CEI collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.
- 2) Les décisions ou accords officiels de la CEI en ce qui concerne les questions techniques, préparés par les comités d'études 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.
- 3) Ces décisions constituent des recommandations internationales publiées sous forme de normes, de rapports techniques ou de guides et agréées comme telles par les Comités nationaux.
- 4) Dans le but d'encourager l'unification internationale, les Comités nationaux de la CEI s'engagent à appliquer de façon transparente, dans toute la mesure possible, les Normes internationales de la CEI dans leurs normes nationales et régionales. Toute divergence entre la norme de la CEI et la norme nationale ou régionale correspondante doit être indiquée en termes clairs dans cette dernière.

La Norme internationale CEI 746-4 a été établie par le sous-comité 66D: Appareils pour l'analyse de composition, du comité d'études 66 de la CEI: Instruments, systèmes et accessoires électriques et électroniques d'essai et de mesure.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

Règle des Six Mois	Rapport de vote
66D(BC)13	66D(BC)16

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

La CEI 746 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général: Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs électrochimiques:

- Partie 1: Généralités.
- Partie 2: Mesure du pH.
- Partie 3: Conductivité électrolytique.
- Partie 4: Oxygène dissous dans l'eau mesuré par des capteurs ampérométriques recouverts d'une membrane.
- Partie 5: Potentiel d'oxydo-réduction, ou potentiel redox.

Les annexes A à E sont données uniquement à titre d'information.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

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

FOREWORD

- 1) The IEC (International Electrotechnical Commission) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of the IEC is to promote international cooperation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, the IEC publishes International Standards. Their preparation is entrusted to technical committees; any IEC National Committee interested in the subject dealt with may participate in this preparatory work. International, governmental and non-governmental organizations liaising with the IEC also participate in this preparation. The IEC collaborates closely with the International Organization for Standardization (ISO) in accordance with conditions determined by agreement between the two organizations.
- 2) The formal decisions or agreements of the IEC on technical matters, 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.
- 3) They have the form of recommendations for international use published in the form of standards, technical reports or guides and they are accepted by the National Committees in that sense.
- 4) In order to promote international unification, IEC National Committees undertake to apply IEC International Standards transparently to the maximum extent possible in their national and regional standards. Any divergence between the IEC Standard and the corresponding national or regional standard shall be clearly indicated in the latter.

International Standard IEC 746-4 has been prepared by sub-committee 66D: Analyzing equipment, of IEC technical committee 66: Electrical and electronic test and measuring instruments, systems and accessories.

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

Six Months' Rule	Report on Voting
66D(CO)13	66D(CO)16

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

IEC 746 consists of the following parts, under the general title: Expression of performance of electrochemical analyzers.

- Part 1: General.
- Part 2: pH value.
- Part 3: Electrolytic conductivity.
- Part 4: Dissolved oxygen in water measured by membrane covered amperometric sensors.
- Part 5: Oxidation-reduction potential or redox potential.

Annexes A to E are for information only.

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 et objet

Voir la CEI 746-1, et ce qui suit.

La présente partie de la CEI 746 s'applique aux analyseurs utilisant des capteurs ampérométriques recouverts d'une membrane, pour déterminer en continu la pression partielle ou la concentration de l'oxygène dissous. Elle s'applique aux analyseurs utilisables sur l'eau potable, les flux de processus industriels, l'eau usée industrielle, l'eau usée domestique, et les récepteurs d'eau (par exemple les lacs, les rivières et les estuaires). Bien qu'elle ne s'applique pas spécifiquement aux détecteurs électrochimiques non recouverts d'une membrane, la discussion ayant trait aux analyseurs utilisant des détecteurs ampérométriques recouverts d'une membrane peut être utilisée comme référence générale.

L'objet de la présente norme est de spécifier la terminologie, les définitions et les exigences relatives aux spécifications des constructeurs et aux essais de qualité de fonctionnement des détecteurs, des analyseurs, et des unités électroniques employées pour la détermination du contenu d'oxygène dissous dans des solutions aqueuses.

2 Référence normative

Le document normatif suivant contient des dispositions qui, par suite de la référence qui y est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de la CEI 746. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Tout document normatif est sujet à révision et les parties prenantes aux accords fondés sur la présente partie de la CEI 746 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer l'édition la plus récente du document normatif indiqué ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur.

CEI 746-1: 1982, *Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs électrochimiques – Partie 1: Généralités*

3 Symboles et définitions

Dans le cadre de la présente norme, les définitions de la CEI 746-1 et ce qui suit s'appliquent:

3.1 Symboles

- | | |
|--------|---|
| pO_2 | est la pression partielle d'oxygène dans la phase gazeuse aux conditions d'équilibre avec la solution |
| cO_2 | est la concentration d'oxygène dissous dans une solution |

EXPRESSION OF PERFORMANCE OF ELECTROCHEMICAL ANALYZERS

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

1 Scope and object

See IEC 746-1 and the following.

This part of IEC 746 applies to analyzers using membrane covered amperometric sensors for the continuous determination of dissolved oxygen partial pressure or concentration. It applies to analyzers for use on potable water, industrial process streams, industrial waste water, municipal waste water, and receiving bodies of water (e.g. lakes, rivers and estuaries). Though not specifically applying to non-membrane covered electrochemical sensors, the discussion of analyzers utilizing membrane covered amperometric sensors may be used as a general reference.

Its object is to specify the terminology, definitions, requirements for statements from manufacturers and performance tests for sensor units, analyzers, and electronic units used in the determination of the dissolved oxygen contents of aqueous solutions.

2 Normative reference

The following normative document contains provisions which, through reference in this text, constitute provisions of this part of IEC 746. At the time of publication, the edition indicated was valid. All normative documents are subject to revision, and parties to agreements based on this part of IEC 746 are encouraged to investigate the possibility of applying the most recent editions of the normative document indicated below. Members of IEC and ISO maintain registers of currently valid International Standards.

IEC 746-1: 1982, *Expression of performance of electrochemical analyzers – Part 1: General*

3 Symbols and definitions

For the purposes of this part of IEC 746 the definitions of IEC 746-1 plus the following apply:

3.1 Symbols

- | | |
|--------|--|
| pO_2 | is the partial pressure of oxygen in the gas phase during equilibrium conditions with the solution |
| cO_2 | is the concentration of dissolved oxygen in a solution |

3.2 Détecteur ampérométrique recouvert d'une membrane

Un détecteur comprend habituellement une cathode, où se produit la réduction électrochimique de l'oxygène moléculaire (généralement en or, en argent, ou en platine), une anode (généralement en argent ou en plomb) où se produit une réaction électrochimique réversible bien définie, une électrode appropriée et une membrane de polymère appropriée limitant la diffusion, qui sépare le détecteur du fluide analysé. Une autre fonction de la membrane est d'isoler les électrodes du détecteur et son électrolyte des nombreuses formes de contamination qui sont généralement présentes dans les échantillons aqueux. Les détecteurs ampérométriques d'oxygène recouverts d'une membrane peuvent fonctionner, soit comme cellule électrochimique à différence de potentiel forcée, soit comme cellule galvanique.

3.3 Grandeurs d'influence

3.3.1 Température

La température affecte les qualités de fonctionnement des détecteurs ampérométriques d'oxygène dissous recouverts d'une membrane en modifiant la perméabilité à l'oxygène de la membrane limitant la diffusion. Cela est un processus réversible. Quand il se produit des changements de température d'échantillon, la solubilité de l'oxygène dissous dans l'échantillon change, de sorte que pour les instruments à lecture directe de concentration, on procède habituellement à une compensation de variation de la solubilité de l'oxygène avec la température.

3.3.2 Pression

Les effets de la pression sont très importants, quand le détecteur d'oxygène dissous est étalonné en phase gazeuse, ou dans de l'eau saturée de gaz, puisque les détecteurs ampérométriques recouverts d'une membrane mesurent la pression partielle de l'oxygène, pO_2 , qui est directement proportionnelle à la pression totale du gaz.

3.3.3 Substances électrolytiques dissoutes (acides, bases, sels, etc.)

Tous les types d'électrolytes dissous dans l'eau réduisent la solubilité de l'oxygène. Cette réduction de la solubilité n'est pas significative pour les analyses avec une pression partielle étalonnée ou des unités de pourcentage de saturation.

3.3.4 Autres substances dissoutes

D'autres substances dissoutes dans les échantillons aqueux peuvent avoir de l'influence en modifiant la solubilité de l'oxygène, et/ou en se diffusant à travers la membrane du détecteur, dégradant ainsi les propriétés chimiques du détecteur.

3.4 Unités

La quantité d'oxygène dissous dans l'eau peut être exprimée de plusieurs façons et en plusieurs unités.

3.4.1 Les unités exprimant la pression partielle d'oxygène, pO_2 , sont soit le millibar, soit le pascal.

3.2 *Membrane covered amperometric sensor unit*

A sensor unit usually consists of a cathode, where electrochemical reduction of molecular oxygen occurs (typically fabricated from gold, silver or platinum), an anode (typically silver or lead) where a well-defined, electrochemically reversible oxidation reaction occurs, an appropriate electrolyte and an appropriate polymeric diffusion limiting membrane separating the sensor from the test medium. Another function of the membrane is to isolate the sensor electrodes and electrolyte from the many forms of contamination which are generally present in aqueous samples. Membrane covered amperometric oxygen sensors can function either as a voltage driven electrochemical cell or as a galvanic cell.

3.3 *Influence quantities*

3.3.1 *Temperature*

Temperature affects the performance of membrane covered amperometric dissolved oxygen sensors by changing the oxygen permeability of the diffusion limiting membrane. This is a reversible process. When sample temperature changes occur, the solubility of oxygen dissolved in the sample will change, so for instruments reading out directly in concentration, some compensation for the variation of oxygen solubility with temperature is usually conducted.

3.3.2 *Pressure*

Pressure effects are important when the dissolved oxygen sensor is calibrated in the gas phase, or in gas saturated water, since membrane covered amperometric oxygen sensors measure the partial pressure of oxygen, pO_2 , which is directly proportional to the total gas pressure.

3.3.3 *Dissolved electrolyte substances (acids, alkalis, salts, etc.)*

Electrolytes of any kind dissolved in water reduce the solubility of oxygen. This solubility reduction is not significant for analyses with calibrated partial pressure or per cent saturation units.

3.3.4 *Other dissolved substances*

Other substances dissolved in the aqueous sample can act as an influence by changing the oxygen solubility or/ by diffusing through the sensor membrane with resultant degradation of the sensor chemistry.

3.4 *Units*

The amount of oxygen dissolved in water may be expressed in several ways and units:

3.4.1 Units for expressing the partial pressure of oxygen, pO_2 , are either the millibar or the pascal.

3.4.2 Le pourcent (%) est l'unité utilisée pour exprimer la concentration effective d'oxygène en pourcentage de la solubilité de l'oxygène dans l'échantillon dans les conditions réelles de pression atmosphérique, de température et de composition de l'échantillon.

3.4.3 Les unités exprimant la concentration d'oxygène dissous, CO_2 , sous la forme du rapport de la masse d'oxygène dissous à la masse d'eau sont:

- la partie par million (ppm), $\longrightarrow \text{mg kg}^{-1}$;
- la partie par milliard (10^{-9}), $\longrightarrow \mu\text{g kg}^{-1}$.

NOTES

- 1 Bien que l'unité ppm soit utilisée dans cette norme, il est préférable d'employer les unités $\mu\text{g l}^{-1}$ ou mg l^{-1} .
- 2 En pratique, pour la plupart des applications, la masse volumique de l'eau est si proche de $1\,000\text{ kg m}^{-3}$ que mg l^{-1} et ppm sont utilisés indifféremment. Il convient de faire des corrections appropriées lorsque la densité de l'échantillon s'écarte significativement de 1.

3.4.4 Les unités exprimant la sensibilité à la température sont: $\mu\text{A/mg/}^\circ\text{C}$.

3.4.5 Les unités exprimant la consommation d'oxygène sont exprimées en mg/h/ppm pour les détecteurs d'oxygène dissous, et en $\text{mg/h/\%}$ pour les détecteurs d'oxygène gazeux.

3.5 Dérive du zéro

Variation de la lecture avec une solution pour étalonnage du zéro, dans un intervalle de temps spécifié.

La dérive du zéro est exprimée en μA par heure, ou par jour si on se réfère au détecteur; en pourcent de l'échelle entière par heure ou par jour si on se réfère à l'analyseur dans son ensemble.

3.6 Dérive d'échelle

Variation de la lecture avec une solution pour étalonnage du zéro, dans un intervalle de temps spécifié.

La dérive d'échelle est exprimée en μA par heure ou par jour si on se réfère au détecteur; en pourcent de l'échelle entière par heure ou par jour si on se réfère à l'analyseur dans son ensemble.

3.7 Tension de polarisation

Tension appliquée à une cellule ampérométrique alimentée par une source externe. Elle est choisie de telle sorte qu'il existe une relation linéaire entre le courant du détecteur et la concentration d'oxygène.

3.8 Sensibilité

Variation du courant d'électrode produite par une variation unitaire de la concentration d'oxygène.

3.9 Temps de stabilisation

Temps nécessaire pour obtenir une mesure stable après régénération du détecteur avec une nouvelle membrane ou un changement d'électrolyte ou après l'installation d'un détecteur de remplacement.

3.4.2 Per cent (%) is the unit used to express the actual oxygen concentration as a percentage of the solubility of oxygen in the test sample at the actual conditions of barometric pressure, temperature and composition of sample.

3.4.3 The unit for the expression of dissolved oxygen concentration, cO_2 , as a ratio of the mass of dissolved oxygen to the mass of water are:

- parts per million (ppm) $\longrightarrow$ $mg\ kg^{-1}$
- parts per billion (10^{-9}) $\longrightarrow$ $\mu g\ kg^{-1}$

NOTES

- 1 Although ppm units are used in this standard, it is preferable to use the units of $\mu g\ l^{-1}$ or $mg\ l^{-1}$.
- 2 For most practical applications the density of water is so close to $1\ 000\ kg\ m^{-3}$ that $mg\ l^{-1}$ and ppm are used interchangeably. When the density of the sample deviates significantly from 1, appropriate corrections should be made.

3.4.4 The units for the expression of temperature sensitivity are $\mu A/mg/^{\circ}C$.

3.4.5 The units of oxygen consumption are expressed as $mg/h/ppm$ for dissolved oxygen sensors and $mg/h/\% O_2$ for gaseous oxygen sensors.

3.5 Zero drift

The shift in reading for zero calibration mixture over a stated period of time.

The zero drift expressed in μA per hour or per day if referring to the sensor unit; in per cent of full scale range per hour or day if referring to the whole analyzer.

3.6 Span drift

The shift in reading for zero calibration mixture over a stated period of time.

The span drift is expressed in μA per hour or per day if referred to the sensor unit; in per cent of full-scale range per hour or day if referred to the whole analyzer.

3.7 Polarization voltage

The voltage applied to an amperometric cell which is driven with an external power supply. It is selected such that a linear relationship exists between the sensor current and the oxygen concentration.

3.8 Sensitivity

The change in electrode current caused by a unit change in oxygen concentration.

3.9 Stabilization time

The time necessary for obtaining a stable measurement after regeneration of the sensor with a new membrane or electrolyte change or after installation of a replacement sensor.

4 Présentation des caractéristiques

Voir la CEI 746-1, et ce qui suit.

Le constructeur doit présenter les caractéristiques de l'unité détectrice et de l'unité électronique comme cela est indiqué en 4.1 et 4.2.

4.1 Dérives de zéro et d'échelle

Voir la CEI 746-1, et ce qui suit.

Les dérives de zéro et d'échelle doivent être spécifiées, et utilisées à la place de la spécification de la stabilité.

4.2 Caractéristiques additionnelles concernant l'unité détectrice

4.2.1 Composition des électrodes contenues dans le détecteur.

4.2.2 Solution de remplissage interne.

4.2.3 Tension de polarisation.

4.2.4 Type de matériau de la membrane utilisé dans le détecteur.

4.2.5 Signal résiduel (sortie détecteur lorsqu'il est exposé à un étalon de zéro sans composant interférant pouvant être soit un gaz certifié de basse teneur en oxygène (par exemple 1×10^{-6}) soit une solution de zéro.

4.2.6 La consommation d'oxygène d'un détecteur doit être exprimée en milligrammes d'oxygène par heure et par litre de solution, à une température et à une concentration d'oxygène dissous spécifiées.

4.2.7 Sensibilité.

4.2.8 Sensibilité à la température.

4.2.9 Type d'équipement sensible à la température incorporé au détecteur.

4.2.10 Temps de stabilisation. En l'absence d'indication de temps, consulter le constructeur.

4.2.11 Contraintes de débit échantillon.

4.2.12 Technique de compensation de la pression au niveau du détecteur, le cas échéant.

4.2.13 Si le détecteur doit être régénéré. Méthode et fréquence.

4.2.14 Dimensions du détecteur et description des matériaux de construction en contact avec la solution.

4 Procedure for statement

See IEC 746-1 and the following.

The manufacturer shall provide statements on the sensor unit and the electronic unit as indicated in 4.1 and 4.2.

4.1 Zero and span drifts

See IEC 746-1 and the following.

Zero and span drift shall be stated and are used as a substitute for the statement of stability.

4.2 Additional statements on sensor units

4.2.1 Composition of electrodes contained within the sensor.

4.2.2 Internal filling solution.

4.2.3 Polarizing voltage.

4.2.4 Type of membrane material employed with sensor.

4.2.5 Residual signal (the output of the sensor when exposed to a zero standard with no cross interfering species; either a gas with a certified low oxygen content (e.g. 1×10^{-6}) or a zero calibration solution is suitable).

4.2.6 Oxygen consumption by a sensor unit should be expressed in milligrams of oxygen per hour per litre of solution at a specified temperature and dissolved oxygen concentration.

4.2.7 Sensitivity.

4.2.8 Temperature dependency.

4.2.9 Type of temperature sensing equipment incorporated in sensor.

4.2.10 Stabilization time. If no time is stated, the manufacturer should be consulted.

4.2.11 Sample flow rate requirements.

4.2.12 Sensor pressure compensation technique, if relevant.

4.2.13 Whether sensor can be refurbished. Method and extent.

4.2.14 Dimensions of the sensor and a statement of materials of construction in contact with the solution.

5 Valeurs d'étalons recommandées et étendue des grandeurs d'influence affectant la qualité de fonctionnement des unités électroniques

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

6 Vérification des valeurs

Voir l'article 6 de la CEI 746-1 et ce qui suit.

NOTE - Pendant tous les essais, il y a lieu de faire des corrections appropriées de variation de pression dans l'échantillon. Les essais décrits dans cet article seront faits à une température échantillon égale à la température de référence $\pm 0,2$ °C.

6.1 Solutions d'étalonnage

Voir les annexes B et C.

6.2 Simulateur d'essai des unités électroniques

6.2.1 Les essais des unités électroniques en ce qui concerne la linéarité, le réglage du zéro et de la dérive, la compensation de la température, et l'effet des grandeurs d'influence telles que la tension d'alimentation, la fréquence, la température de la pièce, etc. peuvent être faits en substituant au détecteur une source de courant appropriée. On devra s'assurer que les dispositifs de compensation de la température ou leurs remplaçants sont encore présents dans l'unité électronique, de sorte que celle-ci soit pleinement opérationnelle, et que, les unités électroniques employant pour le détecteur une source de tension de polarisation, celle-ci n'interagit pas avec la source de courant simulant le détecteur. En variante, pour les unités électroniques utilisant une source de polarisation pour le détecteur, des résistances de valeur fixe peuvent être substituées au détecteur pour simuler son courant de sortie (la même précaution s'applique à l'usage d'éléments de compensation de température).

6.2.2 Les procédures d'essai des unités électroniques pour l'acceptation des corrections des variations de la perméabilité de la membrane par rapport à la température, et des corrections des variations de la solubilité de l'oxygène avec la température, sont très liées aux particularités de conception propres à chaque instrument électronique, de sorte qu'aucune procédure d'essai générale ne peut être établie, pour le moment.

6.3 Procédure d'essai pour les unités de détection et l'analyseur

6.3.1 Erreur de fonctionnement

Un signal représentant sensiblement le milieu de l'étendue d'échelle assignée et résultant de l'exposition du détecteur à un niveau approprié d'oxygène dissous, est utilisé pour essayer l'erreur de fonctionnement telle que décrite en 6.7.1 de la CEI 746-1, que l'on essaye un analyseur, ou un détecteur.

6.3.2 Erreur de linéarité

6.3.2.1 Détecteurs

En utilisant une unité électronique appropriée, procéder aux essais tels que décrits en 6.3.2.2.

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

See clause 5 in IEC 746-1.

6 Verification of values

See IEC 746-1, clause 6, and the following.

NOTE - During all tests, appropriate corrections should be made for changes in sample pressure. Testing done in this clause should be conducted with sample temperature within $\pm 0,2$ °C of the reference temperature unless otherwise stated.

6.1 Calibration solutions

See annexes B and C.

6.2 Simulator for testing electronic units

6.2.1 Testing of electronic units for linearity, zero and span adjustment, temperature compensation and effect of influence quantities like supply voltage and frequency, room temperature, etc. may be accomplished by the use of a suitable current source to substitute for the sensor. Caution should be used to make sure that 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 current source. Alternatively, for electronic units employing a polarization voltage source for the sensor, fixed value resistors may be substituted for the sensor to simulate the sensor output current (the same precaution about use of temperature compensation elements is applicable).

6.2.2 Testing procedures for electronic units for adequacy of compensation changes in membrane permeability with temperature, and compensation for changes in oxygen solubility with temperature are highly dependent on the specifics of the individual electronic instrument design and thus no general test procedures may be currently designated.

6.3 Test procedure for sensor units and analyzer

6.3.1 Operating error

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 operating error as described in 6.7.1 of IEC 746-1, whether testing an analyzer or a sensor unit.

6.3.2 Linearity error

6.3.2.1 Sensor units

Using an appropriate electronic unit, perform the test as described in 6.3.2.2.

6.3.2.2 *Analyseur*

Le détecteur est exposé à des solutions pour l'étalonnage de teneur en oxygène dissous connue, représentant sensiblement le zéro, un point voisin de la pleine échelle, et au moins trois points d'étalonnage intermédiaires de valeurs distribuées de façon sensiblement uniforme. Il est important d'assurer un brassage approprié. Les lectures finales de la sortie de l'analyseur sont relevées. Ces étapes sont répétées une fois et un ajustement par la droite des moindres carrés est calculé en tenant compte des deux lectures pour chaque point d'étalonnage. L'erreur de linéarité est déterminée par méthode graphique ou numérique et exprimée en pourcentage de l'étendue de mesure assignée; c'est la déviation maximale à la droite des moindres carrés.

NOTE - Pour des raisons d'efficacité, cet essai peut être combiné à l'essai de répétabilité (voir 6.3.3.2).

Avertissement: Cet essai ne doit pas être réalisé lorsque les récipients sont ouverts car le résultat sera non linéaire. Il convient de procéder à l'essai de linéarité en utilisant des données obtenues à partir de la moyenne des lectures obtenues en parcourant l'échelle de bas en haut et de haut en bas.

6.3.3 *Répétabilité*

6.3.3.1 *Détecteur*

En utilisant une unité électronique appropriée, procéder aux essais décrits en 6.3.3.2.

6.3.3.2 *Analyseur*

Le détecteur est exposé à des solutions d'essai aussi proches que possible du minimum, du maximum et de la moyenne de l'étendue de mesure assignée. Ces étapes sont répétées N fois (avec $N > 6$), tour à tour avec chaque solution d'essai, à des intervalles d'au moins dix fois le temps de réponse à 90 % des instruments. Les lectures enregistrées sont converties en unités de concentration. L'écart type est calculé pour chaque jeu de valeurs enregistrées et pour chaque solution, et consigné comme répétabilité.

6.3.4 *Erreur d'interférence de l'analyseur*

Voir la CEI 746-1. Etant donné que les corrélations existant entre les grandeurs d'influence et les résultats obtenus sont complexes, la méthode d'essai employée pour déterminer les déviations par rapport aux résultats obtenus dans des conditions d'étalonnage, ce qui revient à déterminer l'erreur d'interférence de l'analyseur, est à convenir entre l'utilisateur et le fabricant.

6.3.5 *Dérive de zéro et dérive d'échelle*

6.3.5.1 *Détecteur*

En utilisant une unité électronique appropriée, procéder aux essais comme indiqué en 6.3.5.2.

6.3.5.2 *Analyseur*

Le détecteur est exposé pendant 20 fois le temps T_{90} à une solution pour étalonnage, ou à une solution d'essai l'une ou l'autre proche du zéro. Le dispositif permettant la lecture des données est réglé à 5 % environ de la pleine échelle de manière à être pris en compte comme «zéro actif».

6.3.2.2 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 analyzer's final output readings are 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 is the maximum deviation for the least squares fit line.

NOTE - For reasons of efficiency this test can be combined with the test for repeatability (see 6.3.3.2).

Warning: This test procedure shall not be performed with open containers or non-linearity will result. Linearity testing should utilize data from the average of upscale and downscale readings.

6.3.3 Repeatability

6.3.3.1 Sensor unit

Using an appropriate electronic unit, perform the test as described in 6.3.3.2.

6.3.3.2 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 $N > 6$) in each test solution in turn, at intervals of at least ten times the instruments 90 % 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.

6.3.4 Interference error for the analyzer

See IEC 746-1. Since the interrelationships which exist between influence quantities and results obtained are complex, the method used to test for deviations from results obtained under calibration conditions, which is equivalent to the interference error of the analyzer, is left for agreement between the manufacturer and the user.

6.3.5 Zero drift and span drift

6.3.5.1 Sensor unit

Using an appropriate electronic unit, perform the testing described in 6.3.5.2.

6.3.5.2 Analyzer

The sensor is exposed for 20 times T_{90} to a near-zero calibration solution or test solution. The data collection device reading is adjusted to approximately 5 % of full scale to serve as a "live zero".

Le détecteur est ensuite exposé pendant 20 fois T_{90} à une solution pour étalonnage ou à une solution d'essai donnant une lecture comprise entre 75 % et 95 % de la pleine échelle. La différence des deux lectures est notée. L'essai est répété sans autre réglage après que l'intervalle de temps spécifié (voir 6.7.4 de la CEI 746-1), utilisé pour déterminer les stabilités, fut écoulé. Les dérives de zéro et d'échelle sont exprimées en pourcentage de l'étendue d'échelle assignée.

6.3.6 Fluctuation de sortie de l'analyseur

Le détecteur est exposé pendant 20 fois T_{90} à une solution pour étalonnage, ou à une solution d'essai stable proche du zéro. La lecture de l'enregistreur est ajustée à environ 5 % de la pleine échelle pour servir de «zéro actif» et la sortie est enregistrée pendant 5 min. La valeur crête à crête maximale de la déviation est exprimée en pourcentage de l'étendue d'échelle assignée. L'essai est répété trois fois, et la moyenne des lectures est relevée.

NOTE - Dans le cadre de cette norme, on considère que les pics dus à l'influence de champs électromagnétiques externes, ou à des pics de l'alimentation électrique, sont dus à des changements des grandeurs d'influence; ils sont, de ce fait, ignorés dans la détermination de la fluctuation de sortie.

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

6.3.7.1 Détecteur

En utilisant une unité électronique appropriée, procéder aux essais tels que décrits en 6.3.7.2 ou 6.3.7.3, suivant le type du détecteur.

6.3.7.2 Analyseurs incorporant des cellules à circulation

Deux solutions pour l'étalonnage, ou solutions d'essai stables, doivent être fournies, et alimenter l'une ou l'autre entrée de l'analyseur, au débit assigné, selon la sélection effectuée par les moyens appropriés au port d'entrée. Les deux solutions différeront en concentration d'oxygène dissous, d'au moins 50 % de l'étendue d'échelle assignée. Raccorder un enregistreur aux bornes de raccordement de sortie, et balayer l'analyseur avec une solution d'essai proche du zéro, jusqu'à obtention d'une lecture constante. Introduire ensuite la solution d'essai de pleine échelle et tracer un repère sur l'enregistrement. Continuer le balayage jusqu'à obtention d'une lecture constante. Les valeurs de retard de temps de montée et de temps de descente sont déterminées à partir du diagramme. Le balayage est poursuivi jusqu'à obtention d'une lecture constante. La valeur du temps de réponse à 90 % est obtenue en ajoutant au temps mort soit le temps de montée, soit le temps de descente, en choisissant le plus long des deux. Revenir à la solution d'essai proche du zéro et continuer l'essai jusqu'à obtention d'une réponse constante.

6.3.7.3 Analyseurs incorporant des détecteurs du type à immersion

L'essai est identique, mais les deux solutions sont contenues dans des récipients ouverts d'au moins 10 l de capacité, convenablement agités. Le détecteur est déplacé d'un récipient à l'autre et des repères sont tracés sur le diagramme d'enregistrement lors de l'immersion. Il convient de procéder aux corrections de l'effet d'humidité de l'air et de l'effet éventuel d'entrée indésirable d'air ambiant.

NOTE - Il y a lieu d'éviter les échanges entre l'air ambiant et les solutions d'essai.

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 6.7.4 of IEC 746-1) has elapsed. The zero and span drift errors are reported in terms of per cent of the rated range.

6.3.6 Output fluctuation for the analyzer

The sensor is exposed to 20 times T_{90} to a near-zero calibration solution or stable test solution. The recorder readings is adjusted to approximately 5 % of full scale to serve as a "live zero" and the output is recorded for 5 min. The maximum peak-to-peak value of the deviations is determined in terms of per cent of the rated range. The test is repeated three times and the average of the readings is reported.

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

6.3.7 Delay time (T_{10}), rise time (T_r), fall time (T_f) and 90 % response time (T_{90})

6.3.7.1 Sensor unit

Using an appropriate electronic unit, perform the test as described in 6.3.7.2 or 6.3.7.3 depending on the sensor type.

6.3.7.2 Analyzers incorporating flow cells

Two calibration solutions or stable test solutions shall be provided with means of supplying either to the analyzer inlet, at rated flow, selected by appropriate means at the inlet port. The two test solutions shall differ in dissolved oxygen concentration by at least 50 % of the rated range. With a recorder 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 mark is made on the recorder chart. Flow is continued until a constant reading is obtained. The values for delay time, rise time and fall time are determined from the chart. Flow is continued until a constant reading is obtained. The value for 90 % response time is obtained by addition of the delay time and the rise or fall time, whichever is the larger. Change back to the near-zero test solution and continue the test until a constant reading is obtained.

6.3.7.3 Analyzers incorporating immersion - type sensors

The test is similar but the two test solutions are held in open containers of at least 10 l capacity, and provided with appropriate stirring. The sensor is transferred from one container to the other and marks are made on the recorder chart at the moment of immersion. Care should be taken to compensate for air humidity effect and for possible intrusion of ambient air.

NOTE - Care should be taken to prevent exchange of the ambient air with test solutions.

6.3.8 Effets de la température

L'essai complet est effectué deux fois, les solutions d'essai prenant au moins deux valeurs de température d'essai différentes, choisies selon la destination de l'instrument. Ces températures doivent être notées. Une méthode d'essai appropriée est décrite à l'annexe B. Cette méthode détermine, en gros, l'effet de la température.

6.3.8.1 La capacité de l'unité électronique du détecteur à compenser les variations de la perméabilité de la membrane avec la température est un paramètre important. Elle sera essayée fonctionnellement sur une solution d'essai de concentration connue avec une compensation de température parfaite. Des variations de la température échantillon dans une plage réaliste telle que l'étendue de variation normale de la température de fonctionnement du détecteur, ne devront causer aucune variation de la sortie analyseur. Des variations par rapport au comportement idéal peuvent être notées et utilisées comme mesure de l'insuffisance de la compensation en température.

6.3.8.2 La capacité de l'unité électronique du détecteur à compenser les variations de solubilité de l'oxygène dans l'eau en fonction de la température est un paramètre important. Elle peut être vérifiée en exposant le détecteur à des solutions d'essai saturées en air à diverses températures couvrant la plage intéressante, par exemple, la plage de 0 °C à 50 °C, et en notant la concordance, pour le contenu en oxygène dissous, entre les valeurs déterminées par les mesures et celles qui sont données dans la documentation pour chaque température d'essai.

Comme le détecteur mesure une pression partielle d'oxygène et que la solution est saturée à toutes les températures d'essai, un signal détecteur représentant la pression partielle aura une valeur constante: dans certains cas il y a une correction basée sur une mesure de la température qui permet le calcul électronique d'un facteur de correction, à appliquer automatiquement à un signal de pression partielle pour le convertir en une valeur correcte de concentration d'oxygène dissous.

(Voir la technique d'étalonnage du détecteur en annexe A.)

6.3.8.3 Etendue et précision de la compensation de température

Des essais à température constante de la réponse de l'instrument ne permettent pas d'évaluer la constante de temps des circuits de correction automatique de température, qui peut avoir une influence sur la lecture. Des essais complémentaires de réponse de l'instrument en fonction de la température sont requis pour, par exemple:

<i>Solution 1</i>	<i>Solution 2</i>
+10 °C, saturation zéro	+30 °C, saturation 100 %
+30 °C, saturation zéro	+10 °C, saturation 100 %

Dans le cas d'analyseurs du type à écoulement, la température de l'échantillon peut être modifiée par circulation à travers un bain de laboratoire à chauffage/refroidissement.

6.3.8 Temperature effects

The complete test is performed twice with the temperature of the test solutions at a minimum of two different test temperatures depending on the application of the instrument. The actual test temperatures shall be reported. A suitable test method is described in annex B. This method determines the overall bulk temperature effect.

6.3.8.1 The capability of the sensor electronic unit to compensate for changes in membrane permeability due to temperature changes is an important parameter. This shall be functionally tested on a test solution of known concentration with perfect temperature compensation. Variation of the sample temperature over a realistic range, such as the sensor's normal operating range, should cause no change in the analyzer output. Deviations from ideal behaviour may be noted and used as a measure of the inadequacy of the temperature compensation.

6.3.8.2 The capability of the sensor electronic unit to compensate for the changes in solubility of oxygen in water with changes in temperature is an important parameter. This shall be tested by exposing the sensor to air saturated test solutions at various temperatures of interest, for example 0 °C to 50 °C, and noting the agreement of the instrumentally determined and literature values for the dissolved oxygen content at each test temperature.

Because the sensor is an oxygen partial pressure sensor and the solution is saturated at all test temperatures, a partial pressure output from the sensor will indicate a constant value: in some cases, this is corrected by a temperature measurement which allows electronic computation of a correction factor to be automatically applied to the partial pressure signal to modify it to the correct dissolved oxygen concentration.

(See sensor calibration technique in annex A.)

6.3.8.3 Range and accuracy of temperature compensation

Isothermal tests of the response of the instrument do not allow assessment of the time constant of circuits of automatic temperature correction, which can influence the magnitude of the reading. Additional tests on the response of the instrument with changes of temperature are required, for example:

First solution	Second solution
+10 °C, zero saturation	+30 °C, 100 % saturation
+30 °C, zero saturation	+10 °C, 100 % saturation

In the case of flow type analyzers the temperatures of the sample loop may be changed by circulating it through a laboratory heating/cooling bath.

6.3.9 Période de fonctionnement de l'analyseur

L'essai de la période de fonctionnement est, de tous les essais figurant dans cette norme, celui qui apporte le plus d'informations sur la vérification des qualités de fonctionnement de l'analyseur annoncées par le constructeur. Il représente la combinaison de conditions qui constituent le cas le plus défavorable, et se substituent de ce fait à une vérification complète de l'erreur de fonctionnement. Les effets de trois grandeurs d'influence importantes, dont l'essai n'est pas prévu ici, sont ceux des composants interférents, de la température et la pression de l'échantillon. L'interférence n'est pas essayée, car elle est liée à la nature et à la concentration des composants qui font l'objet d'un accord entre le constructeur et l'utilisateur pour chaque application particulière (voir 6.3.4). Les effets de la pression et de la température de l'échantillon sont annoncés et essayés séparément. Ils supposent que les essais sont effectués dans des conditions standards de température et de pression.

6.3.9.1 Cet essai est effectué dans les conditions de référence, sauf spécification contraire.

Après le début de l'essai, l'analyseur ne doit pas être réglé par des moyens externes.

L'analyseur est étalonné suivant les instructions du constructeur, immédiatement avant le début de l'essai et durant l'essai, il fonctionne suivant les instructions du constructeur.

6.3.9.2 Le détecteur est exposé à une solution pour étalonnage donnant une lecture comprise entre 75 % et 95 % de l'étendue d'échelle assignée, et l'on note la lecture.

L'analyseur est maintenu en fonctionnement pendant au moins la période de fonctionnement spécifiée et des lectures sur la solution d'essai sont faites à des intervalles égaux à un cinquième de cette période si elle est de 1 h ou moins, ou à un dixième au plus, si elle est de 3 h ou plus. Toutes les lectures relevées pendant la période de fonctionnement spécifiée doivent s'accorder avec la valeur conventionnellement vraie de la solution d'essai, dans la limite des erreurs de fonctionnement spécifiées.

6.3.9.3 Les conditions de l'essai sont les conditions de référence, à l'exception de ce qui suit.

La tension d'alimentation électrique doit prendre la valeur minimale de l'étendue limite de fonctionnement spécifiée pour une lecture, au moins, sur la solution d'essai et la valeur maximale pour, au moins, une autre lecture. De même, la fréquence d'alimentation doit prendre la valeur minimale de l'étendue limite spécifiée pour une lecture et la valeur maximale pour une autre. Il n'est pas nécessaire que les déviations de la tension et de la fréquence, par rapport aux valeurs de référence, soient simultanées.

Si la période de fonctionnement est de 3 h ou plus, la température ambiante doit avoir la valeur minimale de l'étendue limite de fonctionnement pour l'acquisition d'au moins une lecture et la valeur maximale de cette étendue pour au moins une autre lecture. Il n'est pas nécessaire que les déviations de la température ambiante par rapport à sa valeur de référence soient simultanées avec les déviations similaires de tension et de fréquence.

Le taux de variation de la température ambiante n'excèdera pas les limites spécifiées par le constructeur. Si nécessaire, pour compléter les essais comprenant des changements de conditions opératoires et conformément aux procédures ci-dessus, des essais destinés à les inclure tous seront poursuivis pendant une seconde, ou une troisième période de fonctionnement.

6.3.9 *Operating period for analyzer*

The test for operating period is the most comprehensive test included for the verification of values stated by the manufacturer for the performance of the analyzer. It represents the combination of conditions which constitute the worst case and therefore substitute for complete verification of operating error. Three important influence quantity effects which are not tested here are those of interfering components, sample temperature and sample pressure. Interference is not tested since it depends on components and concentrations agreed upon by the manufacturer and user for each specific application (see 6.3.4). Sample temperature and pressure effects are stated and tested separately. Standard temperature and pressure conditions during testing are assumed.

6.3.9.1 This test is performed under reference conditions except as otherwise stated.

After the start of the test, the analyzer shall not be adjusted by external means.

The analyzer is calibrated according to the manufacturer's instructions immediately before starting the test and it is operated according to the manufacturer's instructions during the test.

6.3.9.2 The sensor unit is exposed to a calibration solution that gives a reading between 75 % and 95 % of rated range and the reading is noted.

The analyzer is operated for at least the stated operating period and readings on the test solution are obtained at intervals of, at the most, one-fifth or the operation period if it is 1 h or less, or intervals of, at the most, one-tenth of the stated operating period if it is 3 h or more. All readings taken within the stated operating period shall agree with the conventionally true value of that test solution, within the stated operating error.

6.3.9.3 Conditions under which the test is performed are reference conditions except as follows.

The supply voltage shall be at the minimum value of the stated limit range of operation when at least one reading is taken on the test solution and at the maximum value where at least one other reading is taken on the test solution. Likewise, the supply frequency shall be at the minimum value of the stated limit range of operation for one reading and at the maximum value for another. The deviations in voltage and frequency from their reference values need not be simultaneous.

If the operating period is 3 h or more, the ambient temperature shall be at the minimum value of the stated limit range of operation when one reading is taken and at the maximum value of the stated limit of operation when another reading is taken. The deviation of ambient temperature from its reference value need not be simultaneous with the deviation of voltage or frequency from their reference values.

The rate of change of ambient temperature should not exceed the limits of rates of change stated by the manufacturer. If necessary, in order to complete the testing involving changes in the operating conditions, according to the above procedure, a second, or third operating period test will be performed in order to include all of them.

6.3.10 Détermination du signal résiduel du détecteur

Le détecteur est exposé à une solution pour étalonnage représentant la concentration zéro en oxygène, sans composant interférant. Par commodité, ces solutions peuvent être préparées en saturant de l'eau déminéralisée avec de l'azote pur, dispersé en bulles à travers un fritté de porosité fine. On peut aussi utiliser une solution à 2 % de sulfite de sodium dans de l'eau déminéralisée. Des précautions doivent être prises contre le risque de rétrodiffusion d'oxygène atmosphérique. La grandeur du signal de sortie de l'analyseur après 20 fois le temps de réponse T_{90} est relevée comme étant le signal résiduel.

6.3.11 Consommation d'oxygène

Le détecteur est exposé à une source d'oxygène représentative (gazeux ou dissous) et le courant de sortie est mesuré. La consommation d'oxygène est calculée à l'aide de la relation suivante:

$$\text{mg h}^{-1} \text{ O}_2 = 2,97 \times 10^{-4} (\mu\text{A de courant détecteur})$$

Connaissant le facteur de conversion entre les μA du courant détecteur et le pourcentage d'oxygène gazeux ou les ppm d'oxygène dissous, on peut exprimer cette donnée de consommation d'oxygène dans l'unité appropriée.

6.3.10 Determination of the sensor unit residual signal

The sensor unit is exposed to a calibration solution representing zero oxygen concentration containing no cross interferences. These solutions may conveniently be prepared by saturating a demineralized water solution with pure nitrogen passed through a fine porosity fritted 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 magnitude of the analyzer output signal after 20 times the T_{90} time is reported as the residual signal.

6.3.11 Oxygen consumption

The sensor unit is exposed to a representative oxygen source (gaseous or dissolved) and the output current is measured. The oxygen consumption is computed from the following relationship.

$$\text{mg h}^{-1} \text{O}_2 = 2,97 \times 10^{-4} \quad (\mu\text{A sensor current})$$

By knowing the conversion factor between μA sensor current and per cent gaseous oxygen or ppm dissolved oxygen one may express this oxygen consumption data in the appropriate units.

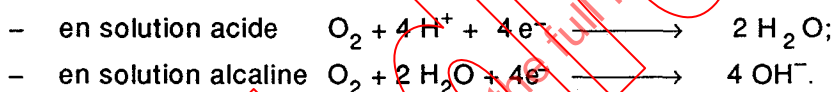
Annexe A (informative)

Information générale à caractère complémentaire concernant les détecteurs ampérométriques d'oxygène

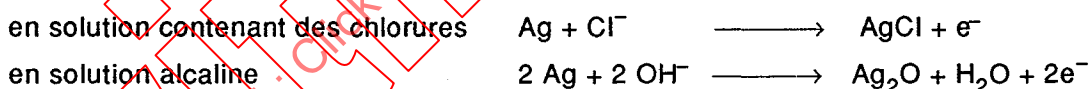
A.1 Caractéristiques des qualités de fonctionnement des détecteurs

Ces caractéristiques sont définies par leurs caractéristiques de transport électrochimiques et massiques. Lorsque l'on utilise un détecteur ampérométrique avec une source externe de tension de polarisation, un potentiel électrochimique est forcé à travers l'électrode; pour les détecteurs galvaniques, aucune source externe de polarisation n'est requise. En fonctionnement, le courant dû à l'oxygène présent dans l'échantillon essayé est déterminé seulement par transport de masses à travers l'interface membrane/électrolyte et non par des limitations cinétiques de nature électrochimique avec des détecteurs d'équilibre en oxygène. En fonctionnant selon ce mode, le détecteur fournit un courant de sortie proportionnel à la teneur en oxygène, sur une plage allant de la concentration zéro à la saturation de la phase liquide (et de 0,00 à 100 % O₂ dans la phase gazeuse).

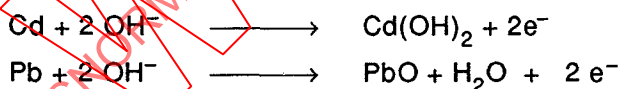
La réaction de réduction de l'oxygène se produit le plus souvent sur une électrode de métal noble (Au, Pt ou Rh). L'argent aussi a été utilisé comme électrode de travail mais il est sujet à l'empoisonnement par H₂S et d'autres composés soufrés. Le mécanisme global de réduction de l'oxygène à la cathode peut être exprimé comme suit:



La réaction correspondant à l'anode dépend du choix du matériau d'anode et de l'électrolyte. Le matériau d'anode le plus largement utilisé pour les détecteurs potentiométriques est l'argent, qui réagit comme suit:



Pour les détecteurs galvaniques, les matériaux d'anode utilisés le plus souvent sont Cd ou Pb, qui sont oxydés comme suit dans les électrolytes alcalins:



Pour les détecteurs d'équilibre l'oxygène est produit à l'anode comme suit:



Les tableaux résumant la solubilité de l'oxygène dans l'eau pure en fonction de la température, et la solubilité de l'oxygène, dans l'eau saline en fonction de la concentration en ion chlorure et de la température sont présentés en annexe D. Ces données ont été extraites des tables présentées par Hitchman [1]*.

* Les chiffres entre crochets se rapportent à la bibliographie (annexe E).

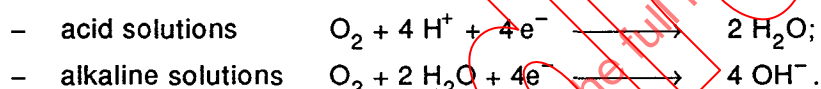
Annex A (informative)

Supplementary general information on amperometric oxygen sensors

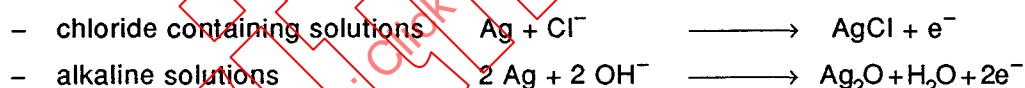
A.1 Sensors performance characteristics

These characteristics are established by its electrochemical and mass transport characteristics. When utilizing an amperometric sensor with an external polarization voltage source, an electrochemical potential is impressed across the electrodes; in galvanically operating sensors, no external polarization voltage source is required. In operation, the current due to the oxygen present in the test sample is determined solely by mass transport through the membrane electrolyte interfaces, not by electrochemical kinetic limitations with equilibrium oxygen sensors. Operating in this mode the sensor displays an output current that is proportional to oxygen content, over the range of essentially zero oxygen concentration to full saturation in the liquid (and from 0,00 to 100 % O₂ in the gas phase).

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 H₂S and other sulfur compounds. The overall reduction mechanism for oxygen at the cathode may be expressed as:



The corresponding reaction at the anode is dependent on the choice of anode material and electrolyte. The most widely used anode material for voltage driven amperometric sensors is silver which reacts as follows:



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



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



Abbreviated 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 annex D. This data was abstracted from the tables presented in the work by Hitchman [1]*.

* The figures in square brackets refer to the bibliography (annex E).

La compensation en température de la perméabilité de la membrane est habituellement effectuée en automatique, dans la plupart des instruments, en mesurant la température de l'échantillon, et en corrigeant électroniquement le signal de sortie du détecteur pour le rendre invariable avec la température échantillon. Parfois cela n'est pas fait automatiquement, mais par réglage manuel. La plupart des analyseurs modernes incorporent des moyens de correction en température, non seulement de la perméabilité de la membrane, mais aussi de la solubilité de l'oxygène, de sorte que la conversion électronique d'une pression partielle en une mesure de concentration est correcte.

Le lecteur pourra se reporter aux textes [1], [2] et aux deux articles théoriques sur la conception des détecteurs [3] et [4] pour plus ample information sur la conception, les fonctions, et les caractéristiques de fonctionnement des détecteurs ampérométriques d'oxygène.

Le fonctionnement des détecteurs d'oxygène dissous en équilibre est comparé à celui des détecteurs de diffusion, dans la référence [12].

A.2 Précautions

Il convient de réduire au minimum l'emploi de tubes plastiques, car les pressions partielles des composants peuvent être affectées par des fuites par diffusion à travers leurs parois. De telles fuites peuvent aussi se produire à travers les raccords, même s'ils semblent correctement connectés quand on les essaye avec les moyens conventionnels de contrôle des fuites.

Il est bon que le détecteur soit étalonné périodiquement pour vérifier ses valeurs de zéro et d'échelle, pour s'assurer de son fonctionnement correct, et pour éliminer la possibilité de fausses lectures d'oxygène dues à l'empoisonnement du détecteur ou à sa défaillance.

Comme le détecteur consomme de l'oxygène lors du processus de mesure, il est nécessaire d'assurer une circulation suffisante d'oxygène devant le détecteur afin de maintenir, pour l'analyse, un échantillon frais, représentatif, non appauvri en oxygène dissous. Les détecteurs dont la cathode est petite, ou qui opèrent selon un mode pulsé, discontinu, sont moins soumis à cette limitation.

Les détecteurs d'équilibre ne sont pas affectés par les variations du débit d'échantillon.

La contamination de la membrane détectrice peut entraîner une réduction de la sensibilité et un accroissement du temps de réponse du détecteur à des variations de la concentration d'oxygène.

La contamination peut être inorganique, comme dans le cas d'une couche d'ions hydroxyles, ou organique, comme avec de l'huile ou du gaz. Les impuretés inertes n'affectent pas la sensibilité des détecteurs équilibrés, mais peuvent en ralentir la réponse.

Bien que la membrane limitant la diffusion soit imperméable aux ions, des gaz dissous tels que H_2S , HCN et des substances organiques peuvent se dissoudre dans le matériau de la membrane et diffuser dans le détecteur, entraînant une contamination du matériau d'électrode ou de l'électrolyte du détecteur.

Les impuretés inertes n'affectent pas la sensibilité des détecteurs d'oxygène dissous en équilibre, à moins que le détecteur ne devienne complètement enrobé et que le transport de l'oxygène devienne possible. Les impuretés inertes prolongeront pourtant le temps de réponse des détecteurs d'équilibre.

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 correction of the membrane permeability with temperature but also for the variation of oxygen solubility with temperature so that the electronic conversion from partial pressure to concentration measurement is correct.

The reader is referred to excellent texts [1], [2] and two theoretical sensor design papers [3], [4] 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 in reference [12].

A.2 Precautions

The use of plastic tubing should be minimized as diffusional partial pressure leaks may occur across the tubing walls. Diffusional leaks may also occur in fitting connections which appear to be correctly made up when tested with conventional leak testing equipment.

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. Sensors utilizing small cathodes or operating on a pulsed, discontinuous basis, suffer less from this limitation.

Equilibrium sensors are unaffected by variations in sample flow rate.

Contamination of the sensor membrane can result in reduced sensitivity and an increase in the response time of the sensor to oxygen concentration changes.

Contamination may be inorganic, as in the case of coating with ion hydroxides, or organic, as with oils or gases. Inert fouling does not affect the sensitivity of the equilibrium sensor, but may cause slower response times.

Though the diffusion limiting membrane of the sensor is ionically impermeable, dissolved gases such as H_2S , 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.

Inert fouling does not affect the sensitivity of equilibrium dissolved oxygen sensors unless the sensor becomes totally encapsulated and no oxygen transport becomes possible. Inert fouling will, however, lengthen the response time of equilibrium sensors.

A.3 Techniques d'étalonnage du détecteur

Plusieurs «méthodes» différentes peuvent être employées pour étalonner les analyseurs d'oxygène dissous utilisant des détecteurs ampérométriques d'oxygène. Ces méthodes sont applicables dans la plage de $\mu\text{g l}^{-1}$ à mg l^{-1} .

Méthodes convenant pour une utilisation en étalonnage

- a) Etalonnage à l'air;
- b) Alignement sur des valeurs obtenues à partir d'un échantillon brut par d'autres techniques analytiques reconnues (Winkler, Potter, bleu de méthylène Leuceo, Carmin Indigo);
- c) Génération électrolytique.

Méthodes convenant aux essais de qualités de fonctionnement

- a) Méthode par saturation de Pijanowski;
- b) Génération électrolytique;
- c) Techniques du Central Electricity Board (GB) – Voir l'annexe E.

On peut faire une distinction entre les techniques d'étalonnage mises en oeuvre sur le site d'analyse pour les essais en fonctionnement et l'étalonnage des détecteurs ampérométriques d'oxygène dissous à membrane, et les techniques convenant mieux aux essais de qualités de fonctionnement au laboratoire central des systèmes d'analyse utilisant ces détecteurs, dans le but de vérifier leur conformité aux spécifications. Cette distinction est affaire de pratique; toutes les techniques développées serviront de base aux essais pour l'étalonnage dans l'un ou l'autre des environnements opérationnels mais ce qui est approprié est affaire de convenance.

Quelques-uns des appareils disponibles ont été complètement vérifiés et revérifiés, par exemple en prenant un échantillon et en l'analysant par la méthode de Winkler ou du Carmin Indigo, alors que certaines techniques d'étalonnage ou de dosage sont moins bien documentées et encore en cours de développement. Lorsque l'on utilise la méthode de l'échantillon brut, un échantillon est analysé suivant une technique de chimie par voie humide, telle que le Carmin Indigo, Winkler, ou une procédure Winkler modifiée [5]. Une technique colorimétrique au bleu de méthylène Leuceo utile au niveau du $\mu\text{g l}^{-1}$ a été mentionnée par Goodfellow [6], son but est d'améliorer la précision et la tolérance aux interférences de la méthode Winkler modifiée décrite par Potter [7]. Cette technique est prétendument plus rapide que la technique de Winkler, avec une stabilité et une sensibilité meilleures que la technique du Carmin Indigo. L'analyseur est étalonné sur la valeur obtenue avec l'essai chimique par voie humide. Ces essais ont été acceptés comme méthodes d'étalonnage, mais doivent être employés avec discernement, en raison des problèmes d'interférences. On peut rencontrer d'autres problèmes, provenant de la modification dans le temps de la composition de l'échantillon brut, sous l'effet de fuites, de contaminations ou de réactions. Un autre aspect négatif de cette méthode tient au fait que l'on utilise une mesure statique discontinue comme technique d'étalonnage d'un système de mesure en continu.

Une autre façon d'étalonner consiste à saturer une solution aqueuse avec un gaz à 20,95 % d'oxygène, ou des mélanges étalons de plus basse teneur en oxygène. La saturation avec un mélange à 20,95 % d'oxygène donnera une solution caractéristique de la solubilité de l'oxygène de l'air. On peut noter que l'on atteint l'équilibre de saturation de l'oxygène lorsque le détecteur a une réponse constante. Cette réponse constante atteinte, on peut fixer la réponse de l'analyseur à cette valeur connue. On peut utiliser la saturation par des mélanges à moindre teneur en oxygène pour en tirer des solutions dont la concentration en oxygène dissous soit plus basse.

A.3 Sensor calibration techniques

Several different "methods" may be employed in the calibration of dissolved oxygen analyzers which employ amperometric oxygen sensors. These methods are applicable to the range from $\mu\text{g l}^{-1}$ to mg l^{-1} .

Methods suited for use in calibration

- a) Air calibration;
- b) Standardization to values obtained on grab sample by other accepted analytical techniques (Winkler, Potter, Leuceo methylene blue, Indigo Carmine);
- c) Electrolytic generation.

Methods suited for performance testing

- a) Saturation approach of Pijanowski;
- b) Electrolytic generation;
- c) Central Electricity Board (UK) Techniques – See annex E.

A distinction may 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 [5]. A Leuceo methylene blue colorimetric technique useful at the $\mu\text{g l}^{-1}$ level has been reported by Goodfellow [6] to improve upon the accuracy and interference tolerance by the modified Winkler technique described by Potter [7]. 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 must be used selectively, due to problems caused by interferences. Other problems may be encountered by change of composition of the grab sample with time, due 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 may 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.

Une technique particulièrement commode d'étalonnage des analyseurs d'oxygène dissous consiste à étalonner le détecteur à l'air ambiant. Cet étalon aura la même pression partielle que les solutions aqueuses saturées en air. Cette technique est utile pour l'analyse de l'oxygène dissous tant au niveau du $\mu\text{g l}^{-1}$ qu'à celui du mg l^{-1} , et l'on a récemment étudié si cette technique convenait à l'étalonnage des analyseurs d'oxygène dissous [8]. Dans cette étude, une cellule électrolytique, en série avec la cellule de mesure, était utilisée pour mesurer des concentrations connues d'oxygène dissous, et les résultats étaient comparés aux prévisions.

Il est essentiel de sécher la membrane avant étalonnage à l'air, sauf si l'on corrige la pression partielle d'oxygène dans l'air ambiant de l'effet de la pression partielle de la vapeur d'eau due à la présence d'eau à la surface de la membrane. Cela peut être fait commodément par référence à la procédure d'étalonnage WTW pour les échantillons d'air saturés en eau [9]. Le fait de sécher la membrane minimise aussi le refroidissement par évaporation qui pourrait être incomplètement détecté par le détecteur de température utilisé pour la compensation de température. En utilisant des échantillons d'air saturés d'eau on élimine le besoin de correction spécifique de la pression partielle d'oxygène pour la pression partielle de l'eau dans l'étalon.

Un dispositif d'essai engendrant des niveaux d'oxygène compris entre 0 et $50 \mu\text{g l}^{-1}$ a été décrit par Grant et associés [10]. Son étendue d'applicabilité est limitée inférieurement au $\mu\text{g l}^{-1}$, mais la conception et le matériel en ont été étendus à la préparation d'étalons au niveau de 10^{-6}mg l^{-1} , de bonnes performances ayant été démontrées jusqu'à 8mg l^{-1} d'oxygène dissous.

Pijanowski [11] a décrit des techniques de saturation utilisables pour l'étalonnage des analyseurs d'oxygène dissous. Ces techniques sont particulièrement valables au niveau du mg l^{-1} et avec des solutions contenant des solides dissous. Voir l'annexe C.

A particularly expedient technique for the calibration of dissolved oxygen analyzers is to calibrate the sensor with ambient air. This calibration standard will have the same partial pressure as exhibited by an air saturated aqueous solution. This technique is useful with $\mu\text{g l}^{-1}$ as well as mg l^{-1} levels of dissolved oxygen analysis and the adequacy of this technique has been recently investigated for the calibration of $\mu\text{g l}^{-1}$ dissolved oxygen analyzers [8]. In this study, an electrolytic cell, in series with the measuring cell, was utilized to generate known concentrations of dissolved oxygen and the result was compared to that predicted.

It is essential that the membrane be dried prior to calibration in air, unless specific correction is made to the oxygen partial pressure in the ambient air sample for the partial pressure of water due to the presence of water on the membrane surface. This may be conveniently done by reference to the WTW calibration procedure for water saturated air samples [9]. Drying the membrane also minimizes evaporative cooling which might be incompletely sensed by the temperature sensor used for temperature compensation. By using water saturated air samples this procedure eliminates the need for a specific correction of the oxygen partial pressure for the partial pressure of water in the calibration standard.

A test rig for generation of test levels of oxygen in the range of 0 to $50 \mu\text{g l}^{-1}$ has been described by Grant, *et al.* [10]. Its tested range of applicability is limited to $\mu\text{g l}^{-1}$ standards, but this conceptual basis and hardware have been extended to the preparation of parts $10^{-6} \text{ mg l}^{-1}$ level standards with good performance established up to levels of $8 \text{ mg l}^{-1}/\text{l}$ of dissolved oxygen.

Pijanowski [11] has reported saturation techniques of use to calibrate dissolved oxygen analyzers. These techniques are of particular value in calibration of dissolved oxygen analyzers at the mg l^{-1} level and of solutions containing dissolved solids. See annex C.

Annexe B (informative)

Technique de préparation des bains d'étalonnage standards par voie de saturation (voir [11])

NOTE - Bien que l'unité ppm soit utilisée dans cette norme, il est conseillé de formuler les unités de la manière suivante: $\mu\text{g l}^{-1}$ ou mg l^{-1} . Il faut aussi tenir compte de l'effet de l'humidité de l'air ou du gaz.

Les éléments de description qui suivent sont directement extraits de [11].

«La norme actuellement en vigueur au NOIC comporte une technique de saturation. Dans le principe, on prépare des solutions «standard» d'oxygène en saturant en bloc un bain d'essai avec des mélanges oxygène-azote. Si l'on connaît la température et la salinité du bain, on peut déterminer, à partir de la littérature [4], [5], [6], la teneur d'oxygène dissous à saturation. Lorsque l'on utilise de l'air (20,95 % d' O_2 dans N_2), on peut obtenir des valeurs d'oxygène dissous dans l'eau pure variant de 6,9 ppm à 14,4 ppm environ et de 4,7 à 11,3 ppm dans l'eau salée, pour des températures de 0 °C à 35 °C. On peut observer des plages différentes d'oxygène dissous avec des mélanges oxygène-azote de composition différente. Avec, par exemple un mélange à 20,95 % / 2 % de O_2 dans N_2 , la plage d'oxygène dissous dans l'eau pure serait de 3,5 ppm à 7,2 ppm dans l'eau pure puisque, en vertu de la loi de Henry, la quantité d'oxygène qui se dissout est directement proportionnelle à la pression partielle d'oxygène dans le mélange gazeux utilisé pour saturer.

Dans la première série d'essais, effectuée il y a plusieurs années, cinq mélanges gazeux différents furent utilisés: 20,95 %, 16,28 %, 11,95 %, 8,22 % et 4,11 % de O_2 dans N_2 . Ces mélanges furent tous préparés et analysés par le Bureau National des Standards. En faisant varier la température de l'eau de 0 °C à 40 °C en 10 étapes, des concentrations «standard» d'oxygène dissous, telles qu'illustrées sur la figure 2*, furent obtenues. Celles-ci furent utilisées comme standards de comparaison des lectures des instruments à essayer.

Les instruments furent d'abord étalonnés à 20 °C en les plaçant dans un bain saturé à l'air (20,95 % O_2), et en faisant les réglages nécessaires, de sorte que leur sortie indique les valeurs de la littérature pour une solution saline saturée à l'air à 20 °C. Les bains d'essai furent alors soumis à un cycle de température, et resaturés à chaque température d'essai: les valeurs de température des bains furent 10 °C, 0 °C, 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 30 °C, 20 °C, le bain fut resaturé à chaque point d'essai et les lectures relevées à chaque température. La procédure fut répétée trois cycles en tout pour chacun des cinq mélanges gazeux. Dans chaque cas les instruments furent étalonnés à 20 °C dans un bain saturé à 20,95 % d'oxygène avant le début de chaque cycle. Un cycle typique demandait environ 10 h pour s'accomplir, de sorte que l'étalonnage n'était pas réinitialisé pendant ce temps.

* Cette figure se trouve dans la publication originale [11].

Annex B (informative)

Technique for the preparation of batch calibration standards by the saturation approach (see [11])

NOTE - Although ppm units are used in this standard, it is preferable to use the units of $\mu\text{g l}^{-1}$ or mg l^{-1} . Also one must take into account the effects of air or gas humidity.

The following descriptive material is taken directly from [11].

"The standard that is presently in use at NOIC 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 [4], [5], [6]. When air (20,95 % O_2 in N_2) is used as the saturation gas, dissolved oxygen values in fresh water which vary from about 6,9 ppm to 14,4 ppm and in salt water from 4,7 ppm to 11,3 ppm for temperatures from 0 °C to 35 °C can be produced. Different dissolved oxygen ranges can be observed by using oxygen-nitrogen mixtures of other compositions. For instance, if a gas mixture of 20,95 % / 2 % O_2 in N_2 were used, the dissolved oxygen range would be from 3,5 ppm to 7,2 ppm in fresh water since, by Henry's Law, the amount of oxygen that dissolves is directly proportional to the partial pressure of oxygen in the saturating gas mixture.

In the first set of tests carried out several years ago, five different gas mixtures were used: 20,95 %, 16,28 %, 11,95 %, 8,22 % and 4,11 % O_2 in N_2 . These mixtures were all prepared and analyzed by the National Bureau of Standards. By varying temperature in 10 increments from 0 °C to 40 °C, "standard" dissolved oxygen concentrations as illustrated in figure 2* were produced. These were then used as standards against which to compare the test instrument readings.

First, the instruments were calibrated at 20 °C by placing them in a bath saturated with air (20,95 % O_2) and making the necessary adjustments to their controls so that their outputs indicated the literature value for air saturated salt water at 20 °C. Then the test bath was temperature cycled and resaturated at each test temperature, i.e. bath temperature was changed to 10 °C, 0 °C, 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 30 °C, 20 °C, resaturated at each test point and instrument readings recorded at each temperature. The cycling procedure was repeated for a total of three cycles with each of five gas mixtures. In each case, the instruments were calibrated at 20 °C in the 20,95 % O_2 saturated bath before each cycle was run. A typical cycle required approximately 10 h to run so that calibration was not reset during that time.

* This figure is found in the original publication [11].

La technique utilisée pour saturer les bains d'essai est assez simple. Le gaz de saturation passe à travers un aérateur de pierre (ponce) placé au fond d'un bain à température régulée, bien mélangé. On a utilisé des récipients divers, d'une capacité située entre 10 et 150 gallons. La première étape de la procédure, lorsque l'on établit un nouvel essai, est de déterminer le temps nécessaire à la saturation du bain. Cela se fait en plaçant un quelconque détecteur d'oxygène dissous, en état de fonctionnement, dans le bain, dont on réduit la température à 2 °C. Lorsque le bain atteint cette température, on fait barboter de l'air et la teneur d'oxygène dissous est lue sur l'instrument à intervalles de 5 min à 10 min. Le niveau d'oxygène dissous se stabilise; on ajoute environ 5 min pour obtenir le temps maximal de saturation et c'est ce temps que l'on utilise pour saturer le bain à chacune des températures d'essai. A chaque point d'essai, on fait barboter le gaz saturant à travers le bain pendant le temps requis, on stoppe l'aération et l'on attend un temps suffisant pour que les bulles atteignent la surface et se dispersent; les détecteurs situés dans le bain sont secoués pour détacher toute bulle des membranes et l'on note les lectures.

L'utilisation de cette procédure pour des essais soulève plusieurs questions. Tout d'abord, on ne peut garantir que le bain d'essai soit saturé à 100 % exactement par rapport au gaz saturant. Pour pouvoir utiliser comme standard les données de la littérature, on admet que le bain est saturé, mais ce n'est pas facile à prouver. (La technique utilisée pour saturer le bain d'essai est décrite par ailleurs dans ce document.) Deuxièmement, on n'est jamais absolument certain que les conditions de dissolution de l'oxygène dans le bain soient exactement reproduites quand on répète chaque cycle. Cela signifie que les erreurs calculées pour les instruments comportent une incertitude, tant sur la reproductibilité de l'étalon que sur la répétabilité de l'instrument.

Withheld
IECNORM.COM: Click to view the full PDF document
2018-01-19

The technique used to saturate test baths is fairly simple. The saturation gas is passed through a stone aerator on the bottom of a temperature controlled bath that is well mixed. Various tanks with capacities ranging from 10 to 150 gallons have been used. The first step in the procedure when using a new test set-up is to determine the amount of time required to saturate the bath. This is accomplished by placing any functional dissolved oxygen instrument sensor in the bath and lowering the bath temperature to 2 °C. When the bath reaches temperature, air is started bubbling and dissolved oxygen content is read from the instrument at 5 min to 10 min intervals. Eventually the dissolved oxygen value levels out. This, plus about 5 additional minutes, is taken to be the maximum saturation time for the bath and it is used as the bubbling time to saturate the bath at each test temperature. At each test point, the saturation gas is bubbled through the bath for the required time, aeration is stopped and sufficient time is allowed for bubbles to reach the water surface and disperse; the sensors in the bath are shaken to dislodge any bubbles on the membrane surfaces and readings are recorded.

The use of this procedure for testing raises several points for consideration. First, it cannot be guaranteed that the test bath is exactly 100 % saturated with respect to the saturation gas. For purposes of using the data from the literature as standard values, it is assumed that the bath is saturated; however, this cannot be easily proven. (The technique used to saturate the test bath is described elsewhere in this paper.) Second, one can never be absolutely positive that the dissolved oxygen conditions in the bath are duplicated exactly as each cycle is repeated. This means that the error values calculated for the instruments include an uncertainty for the standard reproducibility as well as instrument repeatability.

Annexe C (informative)

Solutions d'étalonnage pour la mesure de faibles teneurs d'oxygène dans l'eau

C.1 Développement du système [13]

Le système développé :

- a) réduira la concentration d'oxygène dans l'eau en équilibre avec l'air à un niveau stable de $1,0 \pm 0,25 \mu\text{g O}_2 \text{ l}^{-1}$.
- b) permettra l'ajustement de la solution obtenue en a) à un niveau situé dans l'étendue comprise 1,0 et $50,0 \mu\text{g O}_2 \text{ l}^{-1}$ en 15 min environ. On réalise cela en ajoutant au débit principal (1,0 à 1,5 l/min) d'azote de haute pureté un débit secondaire (100 à 200 ml/min) d'azote à 0,1 ou 0,5 % d'oxygène dans l'azote. Le réglage des débits l'un par rapport à l'autre permet de fixer à volonté la concentration d'oxygène dissous.
- c) permettra de conserver les solutions d'étalonnage obtenues en b) à $\pm 1,0 \mu\text{g O}_2 \text{ l}^{-1}$ pendant une durée minimale de 12 h.
- d) produira en continu jusqu'à 800 ml/min de solution d'étalonnage, à une pression de 0,5 bar.

C.2 Description et fonctionnement du système

Le schéma de l'appareil complet apparaît à la figure C.1, il consiste en une unité d'extraction à la vapeur (bloc A) reliée par un réservoir à une unité de purge au gaz (bloc B). Les dimensions des deux unités sont données aux figures C.3 et C.4.

On introduit au débit requis de l'eau déminéralisée dans le système, à travers la chemise externe du condenseur A à double serpentín, jusqu'à un maximum de 800 ml/min. Le passage à travers ce condenseur préchauffe l'échantillon d'eau envoyé à travers un débitmètre au bouilleur supérieur. L'eau bouillante qu'il produit passe à travers la colonne d'extraction vers le bouilleur inférieur dont la vapeur s'élève à travers la colonne. Le bouilleur inférieur envoie l'échantillon d'eau au réservoir par les serpentins du condenseur A, et un réfrigérant. L'eau contenue dans le réservoir est l'eau d'alimentation de l'unité de purge au gaz, elle est constamment purgée à l'azote. Cette eau est transférée au sommet de la colonne de purge au gaz par une pompe à couplage magnétique, commandée automatiquement par un régulateur de niveau «Fisons Scientifique». Un contre-balayage d'azote, ou d'oxygène dans l'azote, entre à la base de la colonne à travers un fritté de porosité n° 3, et selon le gaz utilisé, de l'oxygène est retiré, ou ajouté à l'échantillon d'eau. L'échantillon d'eau est extrait de la colonne à travers une crépine conique par une pompe à couplage magnétique puis est fourni à l'instrument essayé à travers une ligne d'échantillonnage incorporant trois «flacons Potter» (figure C.2), utilisés pour la méthode de référence choisie, à un débit jusqu'à 800 ml/min et une pression d'environ 0,5 bar. Le débit maximal délivré par cet appareil peut être approximativement doublé avec deux unités d'extraction à la vapeur alimentant le réservoir d'eau de l'unité de purge au gaz.

Annex C

(informative)

Calibration solutions for low levels of oxygen in water measurement

C.1 System development [13]

The system developed will:

- a) reduce the oxygen concentration of air equilibrated water to a stable level of $1,0 \pm 0,25 \mu\text{g O}_2 \text{ l}^{-1}$.
- b) enable the resulting liquid from a) to be adjusted to any level within the range $1,0\text{--}50,0 \mu\text{g O}_2 \text{ l}^{-1}$ in a time period of approximately 15 min. This is accomplished by adding to the main high purity nitrogen gas flow ($1,0\text{--}1,5 \text{ l/min}$) a secondary flow ($100\text{--}200 \text{ ml/min}$, 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 $\pm 1,0 \mu\text{g O}_2 \text{ l}^{-1}$ 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 a "Fisons Scientific" 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 which 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 Développements futurs

Pour répondre au besoin de produire des solutions d'étalonnage pour les mesures d'oxygène dans l'eau sur une étendue plus large que $1,0$ à $50,0 \mu\text{g O}_2 \text{ l}^{-1}$, on a décidé d'étudier la possibilité d'utiliser le système déjà décrit. On a retenu le même point d'entrée de l'eau déminéralisée en équilibre avec l'air, en l'occurrence la chemise externe du condenseur à double serpentin A (figure C.1, bloc A), de façon à permettre l'utilisation des pompes et régulateurs de niveau et de débit, que les unités d'extraction à la vapeur et de purge au gaz soient en service ou non.

Les conclusions de cette étude ont été publiées [14] et peuvent être résumées comme suit:

- a) De l'eau dont la teneur en oxygène dissous se situe dans l'étendue de 300 à $8\,500 \mu\text{g O}_2 \text{ l}^{-1}$ peut être produite par équilibre avec de l'azote gazeux contenant de $0,5$ à 20% d'oxygène.
- b) l'opération a) peut être effectuée sans extraction à la vapeur, pourvu que:
 - 1) le mélange gazeux barbote à travers la colonne d'eau de $1\,100 \text{ mm}$ à un débit de $3,5$ à $4,0 \text{ l/min}$;
 - 2) le débit d'eau n'excède pas 800 ml/min .
- c) L'étendue de fonctionnement la plus prévisible et la plus stable, l'extraction à la vapeur étant hors service, est celle que l'on trouve lorsque l'on utilise des teneurs de $0,5 \%$ et 10% d'oxygène dans l'azote, et que l'on respecte les conditions décrites en b) 1) et 2). On obtient des concentrations d'oxygène dissous entre 300 et $3\,000 \mu\text{g O}_2 \text{ l}^{-1}$.
- d) Le temps de réponse de l'appareil utilisant le mode de fonctionnement ci-dessus est de 7 min à 10 min pour les deux extrémités de l'échelle.
- e) Au-dessous de $300 \mu\text{g O}_2 \text{ l}^{-1}$, il est indispensable d'utiliser l'unité d'extraction à la vapeur, associée à l'unité de purge au gaz.

Notes sur le fonctionnement du dispositif

- a) Le taux d'ébullition de l'eau dans le bouilleur inférieur doit être réglé de sorte qu'un flux constant de vapeur s'élève dans la colonne vers le condenseur. Un taux d'ébullition élevé provoquera l'engorgement de la colonne et un taux faible induira une entrée d'air dans le système via les condenseurs. On obtient un débit d'ébullition correct en faisant varier la tension appliquée à l'élément chauffant et, une fois cette tension réglée, il n'est pas nécessaire de la modifier de façon appréciable lorsque l'on fait varier le débit total de l'eau. Une tension d'environ 150 V a donné satisfaction sur le dispositif de SW-SSD.
- b) La tension requise pour l'élément chauffant du bouilleur supérieur dépend de la température de l'eau d'alimentation, elle-même liée à l'efficacité de l'échangeur de chaleur, c'est-à-dire au condenseur A. A condition que l'eau de ce bouilleur soit vaporisée en continu à un taux constant, le dispositif fonctionnera de façon satisfaisante et, là encore, lorsque l'on a réglé la tension appliquée à l'élément chauffant, il n'est pas nécessaire de la modifier de façon appréciable pour tenir compte des variations du débit de l'échantillon.

C.3 Future developments

Due to the need to produce calibration solutions for oxygen in water measurements over a wider range than $1,0\text{--}50,0\ \mu\text{g O}_2\ \text{l}^{-1}$, it was decided to investigate the possibility of using the system already described. The same inlet point to the system, i.e. 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 [14] and can be summarized as follows:

- a) Water having a dissolved oxygen concentration within the range $300\text{--}8\,500\ \mu\text{g O}_2\ \text{l}^{-1}$ can be produced by equilibrium with nitrogen gas having an oxygen concentration 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 3,5–4,0 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 $300\text{--}3\,000\ \mu\text{g O}_2\ \text{l}^{-1}$ 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 $300\ \mu\text{g O}_2\ \text{l}^{-1}$ it is essential to use the steam stripping unit in conjunction with the gas purge unit.

Notes on the operation of the rig

- a) 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 the rig at SW-SSD.
- b) 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 i.e. 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.

c) Le débit de gaz à travers le réservoir doit être suffisant pour éviter que l'air ne s'y infiltre pendant le fonctionnement de la pompe de maintien du niveau. Un volume-tampon, c'est-à-dire quelques mètres de tube de néoprène ou de nylon, est nécessaire à la sortie du réservoir. Le volume à donner à ce tube tampon est déterminé par la quantité d'eau soutirée du réservoir à chaque manoeuvre de la pompe et par le débit du gaz de purge. Le dispositif de SW-SSD a 3 m de tube néoprène de 6 mm et un débit de gaz de purge de 500 ml/N₂ min. Le tube néoprène sert aussi de drain de sécurité en cas de défaillance de la pompe.

d) Le débit de gaz à travers la colonne de purge à l'azote est de 100 ml à 1 500 ml N₂/min.

e) On ne doit pas laisser la colonne de purge à l'azote se remplir complètement d'eau.

f) 1) Procédure de mise en service

i) Mettre sous tension les régulateurs de débit de gaz et de niveau et la pompe d'alimentation de la colonne de purge.

ii) Ouvrir l'eau de refroidissement.

iii) Mettre sous tension les éléments chauffants des bouilleurs.

iv) Lorsque l'eau bout régulièrement dans chacun des deux bouilleurs, ouvrir progressivement l'eau d'alimentation.

v) Lorsque le débit d'eau requis s'est établi, mettre sous tension la pompe principale de soutirage et équilibrer les débits d'entrée et de sortie.

vi) Ne pas laisser la colonne à gaz se remplir d'eau complètement.

2) Procédure de mise hors service

i) Mettre hors tension les éléments chauffants, fermer l'alimentation d'eau et de gaz.

ii) Drainer les bouilleurs et refroidisseurs.

iii) Mettre hors tension les pompes de niveau et de soutirage.

iv) Fermer l'eau de refroidissement.

c) 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 meters 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 at SW-SSD has 3 m of 6 mm bore neoprene tubing and a purge gas flow rate of 500 ml N₂/min. The neoprene tubing also acts as a safety drain in the event of pump failure.

d) The gas flow rate through the nitrogen purge column is 100 ml to 1 500 ml N₂/min.

e) The nitrogen purge column shall not be allowed to completely fill with water.

f) 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) "Shutdown 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.

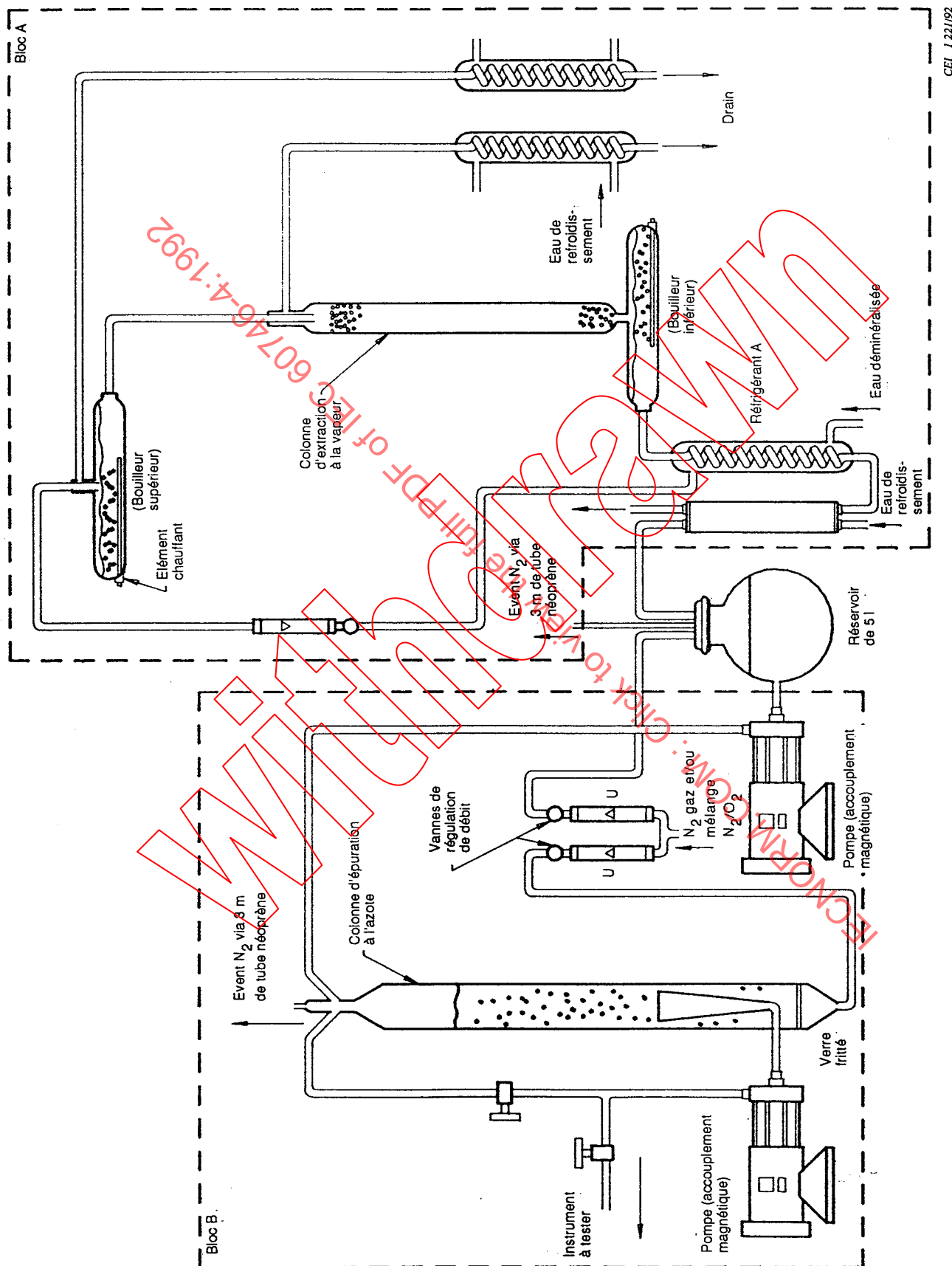


Figure C.1 – Plateforme de laboratoire pour production d'eau à basse teneur d'oxygène dissous

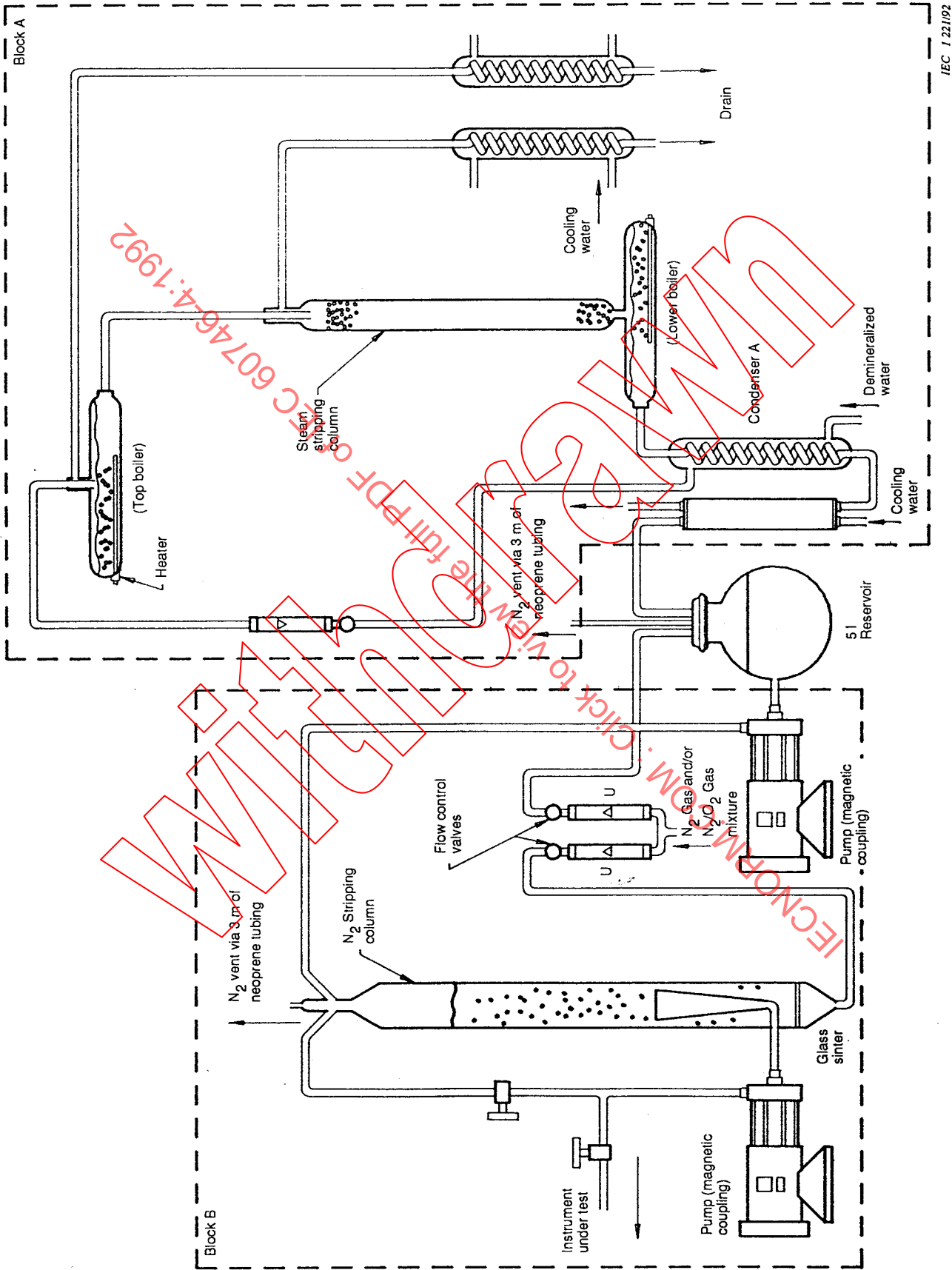
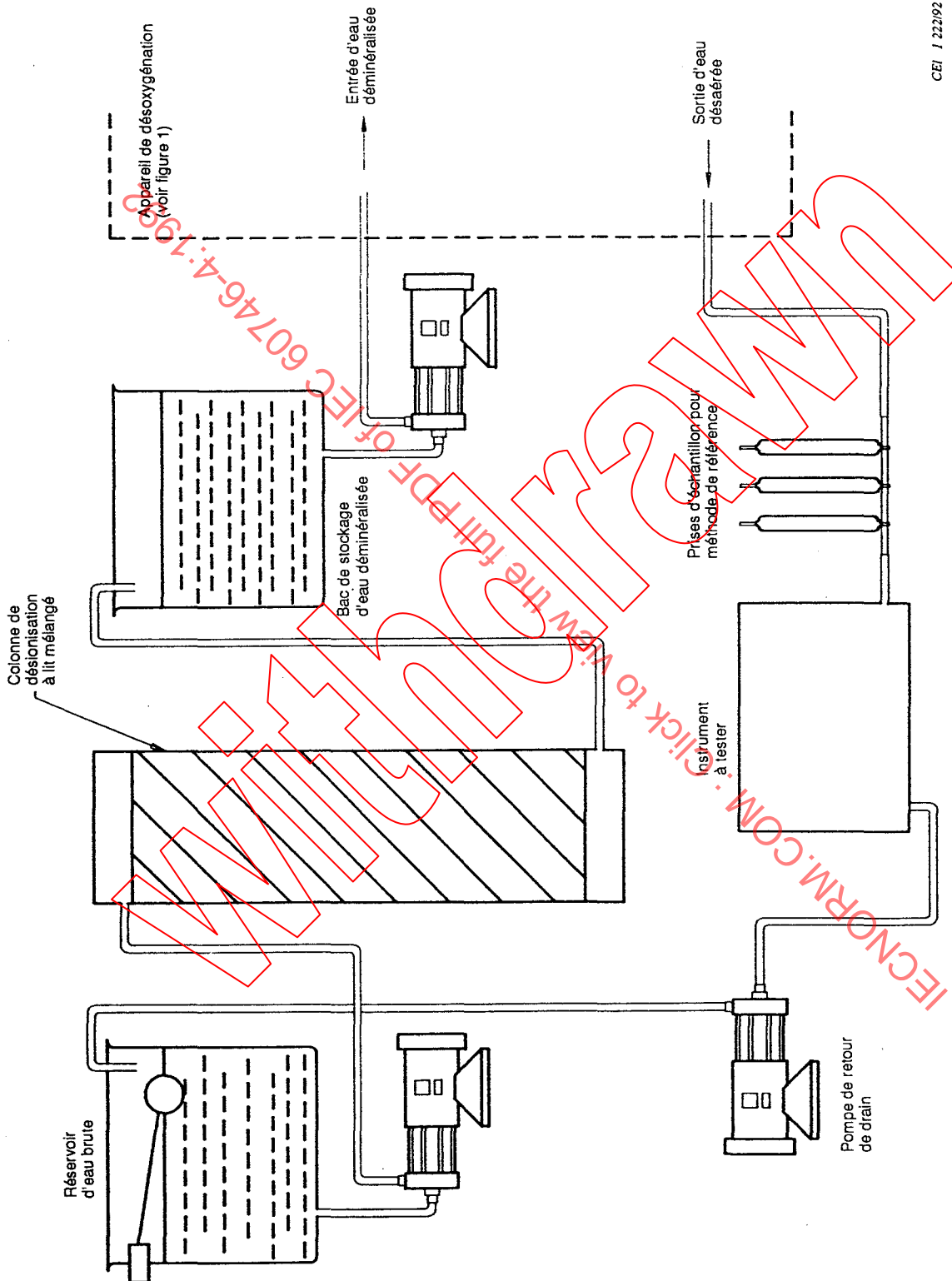


Figure C.1 – Laboratory rig to produce water with a low level of dissolved oxygen



CEI 1 222/92

Figure C.2 – Système complet pour essai au laboratoire d'appareils de surveillance de l'oxygène dissous