

NORME
INTERNATIONALE

ISO
10523

Première édition
1994-08-01

Qualité de l'eau — Détermination du pH

Water quality — Determination of pH
iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10523:1994

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b7d0481a-55c9-44e8-b70f-305c9b66e578/iso-10523-1994>



Numéro de référence
ISO 10523:1994(F)

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 10523 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, sous-comité SC 2, *Méthodes physiques, chimiques et biochimiques*.

Les annexes A, B, C, D et E de la présente Norme internationale sont données uniquement à titre d'information.

© ISO 1994

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, 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.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Introduction

La mesure du pH de l'eau est d'une grande importance pour de nombreux types d'échantillons. Un pH faible ou haut est toxique pour des organismes aquatiques. C'est le paramètre le plus important pour évaluer les propriétés corrosives d'un environnement aquatique. Il est également important pour le bon déroulement des procédés de traitement des eaux (par exemple, la floculation et la désinfection chlorique), le taux de plomb des eaux potables et le traitement biologique des eaux usées et de leurs déchets.

Diverses méthodes de détermination, allant des méthodes simples utilisant des papiers indicateurs jusqu'aux méthodes sophistiquées de mesure du pH sont utilisées. La détermination du pH fait intervenir principalement deux types de méthodes, colorimétrique et électrométrique (voir [1] et [2] en annexe E).

Les méthodes colorimétriques mettent en œuvre toute une gamme de couleurs correspondant aux différents pH. Leur précision est limitée et elles ne sont satisfaisantes que pour une utilisation sur le terrain.

La méthode électrométrique est basée sur la force électromotrice d'une cellule électrochimique. Le dispositif comprend l'échantillon, une électrode de verre et une électrode de référence. Un écart-type de $\Delta\text{pH} = 0,05$ ou moins peut être obtenu. Lorsque l'échantillon a une faible teneur en ions dissous (conductivité électrolytique inférieure à 5 mS/m), des matériels d'analyse spécifiques et des procédés spéciaux seront utilisés (voir 7.3).

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10523:1994

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b7d0481a-55c9-44e8-b70f-305c9b66e578/iso-10523-1994>

Qualité de l'eau — Détermination du pH

1 Domaine d'application

1.1 Domaine d'application

La présente méthode est applicable à tous les types d'échantillons d'eau potable ou résiduaire de pH compris entre 3 et 10.

1.2 Interférences

La température, certains gaz et des matériaux organiques interfèrent avec le mesurage de pH. Les matières en suspension dans les échantillons peuvent entraîner des erreurs significatives de mesure (effet de suspension). Il convient d'attendre la sédimentation et de n'introduire les électrodes que dans la partie limpide de l'eau. En alternative, une ultrafiltration peut être utilisée. Les mesures portant sur les eaux usées et sur certaines eaux de surface comportent des risques particulièrement élevés de souillure des électrodes ou de contamination des membranes par de l'huile, de la graisse ou d'autres polluants.

En ce qui concerne les électrodes de référence, il est possible de remédier à ces risques (voir 5.4, note 2). Si une précipitation se produit sur le diaphragme, par exemple, du sulfure d'argent ou des flocons de protéine, il sera nécessaire de mettre en place un pont d'électrolytes entre l'échantillon et l'électrode de référence avec des électrolytes inertes, par exemple, $c(\text{KNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$.

Un nettoyage régulier des électrodes est nécessaire (voir 9.2).

2 Référence normative

La norme suivante contient des dispositions qui, par

suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, l'édition indiquée était en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer l'édition la plus récente de la norme indiquée ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 5667-3:—¹⁾, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 3: Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons.*

3 Définition

Pour les besoins de la présente Norme internationale, la définition suivante s'applique.

3.1 pH: Logarithme décimal négatif de l'activité des ions hydrogène, exprimé en moles par litre. Du fait des interactions ioniques, l'activité des ions hydrogène est sensiblement inférieure à leur concentration.

L'échelle de référence des pH est constituée des pH d'un ensemble de solutions de référence étalons (voir annexe B).

4 Réactifs

4.1 Eau exempte de dioxyde de carbone

Préparer cette eau à partir d'eau distillée ou désionisée par ébullition ou équilibrage à l'aide d'azote. L'eau est utilisée pour diluer les solutions tampons pour l'étalonnage double (voir 9.1).

1) À publier. (Révision de l'ISO 5667-3:1985)

4.2 Solutions tampons étalons

Utiliser des solutions B, C, D, F et I, indiquées à l'annexe B, ou des solutions tampons primaires disponibles dans le commerce, non polluées par prolifération de micro-organismes. Si les solutions ne sont pas stérilisées, elles restent stables environ 6 semaines. Le dioxyde de carbone de l'atmosphère affecte les tampons dont le pH excède 4.

Les solutions tampons de concentration ionique supérieure à celle des solutions tampons de l'annexe B ne conviennent pas aux mesures en eaux à faible concentration en sels (voir [9] en annexe E).

NOTES

1 Les solutions tampons du commerce contenant des sels de mercure comme conservateurs sont à éviter.

2 Pour les autres solutions tampons, voir [6], [10] et [11] en annexe E.

4.3 Électrolyte de référence

Solution pour remplir l'électrode de référence selon les recommandations du fabricant, par exemple, solution de chlorure de potassium.

I: $c(\text{KCl}) = 3,5 \text{ mol/l}$ [$\rho(\text{KCl}) = 261 \text{ g/l}$]

II: $c(\text{KCl}) = 3,0 \text{ mol/l}$ [$\rho(\text{KCl}) = 224 \text{ g/l}$]

III: $c(\text{KCl}) = 1,0 \text{ mol/l}$ [$\rho(\text{KCl}) = 74,6 \text{ g/l}$]

Dissoudre la masse de chlorure de potassium spécifiée dans l'eau et diluer à 1 litre. Si la saturation avec le chlorure d'argent est recommandée; ajouter quelques millilitres d'une solution de nitrate d'argent [$c(\text{AgNO}_3) \approx 1 \text{ mol/l}$].

5 Appareillage

5.1 Flacon d'échantillonnage, flacon à fond plat de 500 ml minimum, en verre faiblement alcalin, par exemple en verre borosilicaté. Les flacons en matière plastique doivent être imperméables aux gaz.

5.2 Thermomètre, à échelle à graduation de 0,5 °C.

5.3 pH-mètre, à impédance d'entrée supérieure à $10^{12} \Omega$, avec dispositif de compensation de température et de correction de courbe en millivolts par unité de pH. Le pH-mètre doit avoir une précision de 0,01 unité ou supérieure.

5.4 Électrode de verre et électrode de référence.

Le système de mesure à électrode de verre doit avoir une tension nulle à pH compris entre 6,5 et 7,5 lorsqu'on utilise une électrode de référence semblable à celle de l'intérieur de la membrane de verre (système d'électrodes symétriques) (voir [12] et [13] en annexe E). La résistance de la membrane de l'électrode de verre doit être $R_m < 10^9 \Omega$.

La cellule peut être également une électrode mixte disponible dans le commerce (chaîne de mesure mono-barre).

NOTES

3 Les électrodes au calomel contiennent du mercure et des sels de mercure. En cas de rupture, le contenu toxique pénètre dans le milieu. Pour les eaux potables et les eaux de piscine, une électrode de référence argent/chlorure d'argent sera utilisée. Pour prévenir l'obstruction du diaphragme par du chlorure d'argent, un électrolyte de référence de $c(\text{KCl}) = 1,0 \text{ mol/l}$ est recommandé.

4 Des électrodes de référence d'un débit de 0,1 ml à 2 ml par jour sont recommandées. Toute nouvelle électrode devra être testée avant utilisation, puis à intervalles réguliers (voir 9.1). Afin d'empêcher la contamination du diaphragme, un excès de pression hydrostatique dans l'électrolyte de référence, équivalent à une différence de niveau d'eau de 2 cm ou plus, est nécessaire.

5 Pour une électrode de verre pour l'eau de faible conductivité, voir 7.3.1.

6 Pour les méthodes d'essai des éléments électroniques et des électrodes, voir [8] en annexe E.

6 Échantillonnage et échantillons

Le pH peut changer rapidement du fait de processus physiques ou biologiques intervenant dans l'échantillon d'eau. Il y aura donc lieu de mesurer aussi rapidement que possible le pH sur le lieu d'échantillonnage, dans un délai n'excédant pas 6 h après l'échantillonnage (voir ISO 5667-3). Si cela s'avère impossible ou non nécessaire dans certains cas, faire passer un tube flexible entre le robinet d'échantillonnage et le flacon d'échantillonnage et remplir le flacon jusqu'à ce qu'il déborde. En variante, rincer le flacon et l'immerger dans l'échantillon d'eau. Le remplir en évitant toute turbulence. Éliminer toutes bulles d'air de l'échantillon en secouant doucement le flacon, puis boucher ce dernier. Procéder à l'analyse dès que possible, mais pas plus tard que 24 h après échantillonnage. Éviter tout changement de température et d'échange gazeux avec l'atmosphère.

7 Mode opératoire

7.1 Préparation

Mesurer la température des solutions tampons (voir [14] en annexe E). Régler le contrôle de température sur le pH-mètre. Conformément aux instructions du fabricant, considérer le point isopotential. Si possible, les tampons et les solutions devraient être à la même température.

7.2 Étalonnage et mesures directes

Mesurer la température de l'échantillon (voir [14] en annexe E) et régler la température sur le pH-mètre selon les indications du fabricant.

Laver l'électrode à l'eau et avec l'échantillon puis l'immerger dans l'échantillon. Agiter la solution et lire la valeur du pH (lecture sans agitation).

Rincer l'électrode à l'eau et l'immerger pour retirer toute trace provenant de l'échantillon ou de la solution tampon.

Laver l'électrode à l'eau et l'immerger dans la solution tampon D (voir 4.2). Remuer doucement la solution autour de l'électrode et la laisser reposer (lecture sans agitation). Régler le point zéro de l'instrument au pH de la solution tampon D. La précision du point zéro devrait être de $\Delta\text{pH} \leq 0,5$ (voir article 5). Dans le cas contraire, une des électrodes est défectueuse. La rincer à l'eau et l'immerger dans la solution tampon C ou F (voir 4.2). Remuer la solution et relever le pH (sans remuer). Régler le facteur de la courbe jusqu'à concordance avec la valeur de la solution tampon pour la température relevée. (Pour obtenir la gamme des valeurs admises pour les pentes, voir tableau A.1).

Répétez les deux étapes de l'étalonnage jusqu'à ce qu'aucune amélioration ne soit obtenue.

NOTE 7 Choisir la solution tampon B, C, F ou I, afin que le pH de l'échantillon appartienne à la gamme de pH des solutions tampons utilisées.

7.3 Mesure des eaux à faible conductivité

La mesure du pH des eaux à faible concentration ionique (conductivité inférieure à 5 mS/m) et de faible capacité tampon est délicate. Il s'agit par exemple d'eaux déionisées de condensation ou d'eaux de pluie.

7.3.1 Matériel

Prendre une électrode de verre d'usage courant, dotée d'une membrane de verre peu soluble dans l'eau,

c'est-à-dire une électrode d'alcali élevé. Ces électrodes sont recommandées pour tous les mesurages dans l'eau. Il est impératif de prendre une électrode de référence avec un joint masse-manchon et un électrolyte de référence $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$. Éviter l'influence du chlorure de potassium sur les électrodes de verre en agitant lentement la solution. Afin d'éviter les influences de l'air ambiant, un courant d'air traversant la cellule de mesure sera utilisé. Afin d'éliminer les influences électrostatiques, l'échantillon doit être blindé par l'intermédiaire d'une cage de Faraday et relié à la masse par une électrode métallique dans l'échantillon.

7.3.2 Étalonnage

Vérifier l'étalonnage à l'aide d'une des solutions étalons à faible capacité tampon indiquées à l'annexe C.

8 Calcul du pH à diverses températures

Le pH doit être spécifié en se référant à une température de 25 °C. Si sa valeur est mesurée à d'autres températures, cela doit être indiqué. Si nécessaire, exprimer le pH à une température autre que celle mesurée, en se référant à la figure 1 et en effectuant le calcul suivant:

$$\text{pH}_{25} = \text{pH}_{\text{tm}} + \Delta\text{pH}_{\text{tm}}$$

où

pH_{25} est le pH à 25 °C;

pH_{tm} est le pH à la température mesurée;

$\Delta\text{pH}_{\text{tm}}$ est l'écart de pH en référence à la température de 25 °C pour la température mesurée (voir figure 1).

NOTE 8 Le calcul est également valable pour les eaux dont la capacité tampon est due à des ions carbonate hydrogène.

9 Contrôle de la précision et entretien du matériel

9.1 Contrôle du matériel

Effectuer le test suivant pour détecter les éventuelles défaillances des électrodes de référence et de verre. Ce test doit être effectué dans le cas des nouvelles électrodes, des électrodes n'ayant pas été utilisées depuis deux semaines ou davantage et de celles utilisées régulièrement à des intervalles de 1 ou de 2 semaines.

Étalonner les électrodes à l'aide d'une des solutions étalons primaires du tableau B.1. Cette valeur est le pH(S). Diluer ensuite le même tampon avec de l'eau exempte de CO₂ pour doubler son volume. L'écart observé ΔpH qui dépasse l'effet de dilution ΔpH_{1/2} indiqué au tableau B.1, constitue l'erreur de jonction liquide ΔpH_j (double calibrage):

$$\Delta p H_j = \Delta p H - \Delta p H_{1/2}$$

où

ΔpH_{1/2} est le pH de la solution étalon diluée.

Agiter légèrement la solution et tout en poursuivant l'agitation, noter le nouveau pH_s stabilisé. Le décalage ΔpH_s dû à l'agitation de la solution est calculé comme suit:

$$\Delta p H_s = p H_s - p H(S) - \Delta p H_j$$

où pH(S) est le pH de la solution étalon primaire.

Si le signal varie, estimer l'écart, ΔpH_n, entre les valeurs maximales et minimales. Utiliser la liste du tableau 1 pour évaluer les performances de l'électrode.

Tableau 1

Caractéristiques de performances	Bonnes	Acceptables
Erreur jonction liquide ΔpH _j	≤ 0,03	≤ 0,05
Écart à l'agitation ΔpH _s	≤ 0,005	≤ 0,02
Bruit ΔpH _n	≤ 0,005	≤ 0,02

9.2 Entretien des électrodes

À la suite d'une longue série de mesures, il devient nécessaire de nettoyer le système d'électrodes (cellule de mesure) lorsque le pH d'une solution étalon demande une période de stabilisation plus longue. Nettoyer régulièrement les électrodes (chaque jour ou chaque semaine) en les essuyant soigneusement à l'aide de cellulose ou, si les échantillons renferment des impuretés organiques, utiliser de l'éthanol (70 %), de l'acétone ou une solution chaude de détergent. Le carbonate de calcium peut être éliminé avec de l'acide chlorhydrique dilué. N'utiliser des solvants organiques que très brièvement, du fait qu'ils ont tendance à diminuer la sensibilité des électrodes de verre en supprimant la couche d'eau filtrée de la membrane en verre. Si des solvants organiques sont utilisés, l'électrode doit être rechargée en la laissant dans l'eau pendant quelques heures. Un ré-étalonnage est nécessaire.

Veiller à observer les recommandations du fabricant concernant le stockage et l'entretien. Des électrodes de référence et des électrodes combinées devraient être stockées dans les mêmes solutions que celles utilisées pour l'électrolyte de référence. Les électrodes de verre seront stockées dans l'eau.

Les électrodes utilisées pour les eaux à faible conductivité ne doivent pas être utilisées pour d'autres échantillons, par exemple, pour les eaux usées.

10 Expression des résultats

Indiquer le pH à deux décimales près. Indiquer la température de mesure au degré près.

EXEMPLE

pH 8,45, mesuré à 10,2 °C.

pH 7,62, mesuré à 16,4 °C en laboratoire, 2 h après l'échantillonnage.

11 Écart-type

L'écart-type de répétabilité obtenu sur 10 mesures identiques effectuées avec de l'eau potable, dans deux laboratoires, est ΔpH = 0,01.

Des écarts systématiques allant jusqu'à ΔpH = 0,05 peuvent être dus à des interférences inévitables, par exemple dans les eaux de faible conductivité.

Un essai commun aux deux laboratoires, portant sur des échantillons types à faible conductivité (C) montre qu'un écart-type de ΔpH = 0,05 ou moins peut être obtenu. Les laboratoires sont parvenus à obtenir une erreur totale de ΔpH = 0,2.

NOTE 9 L'erreur relative est $\pm \Delta C/C = 10^{\mp \Delta p H} - 1$. Un écart de ΔpH = 0,05 signifie un facteur de 1,12 et une erreur de 12 % dans l'estimation de l'activité de l'ion hydrogène.

12 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations suivantes:

- une référence à la présente Norme internationale;
- l'identification précise de l'échantillon, la région d'origine, l'heure du prélèvement, la procédure d'échantillonnage, le temps écoulé entre l'échantillonnage et les mesures;
- l'expression des résultats, conformément à l'article 10;

- d) tout écart par rapport à la présente méthode et la description des circonstances susceptibles d'avoir agi sur les résultats;
- e) en outre, pour l'eau de pluie, la durée de l'échantillonnage.

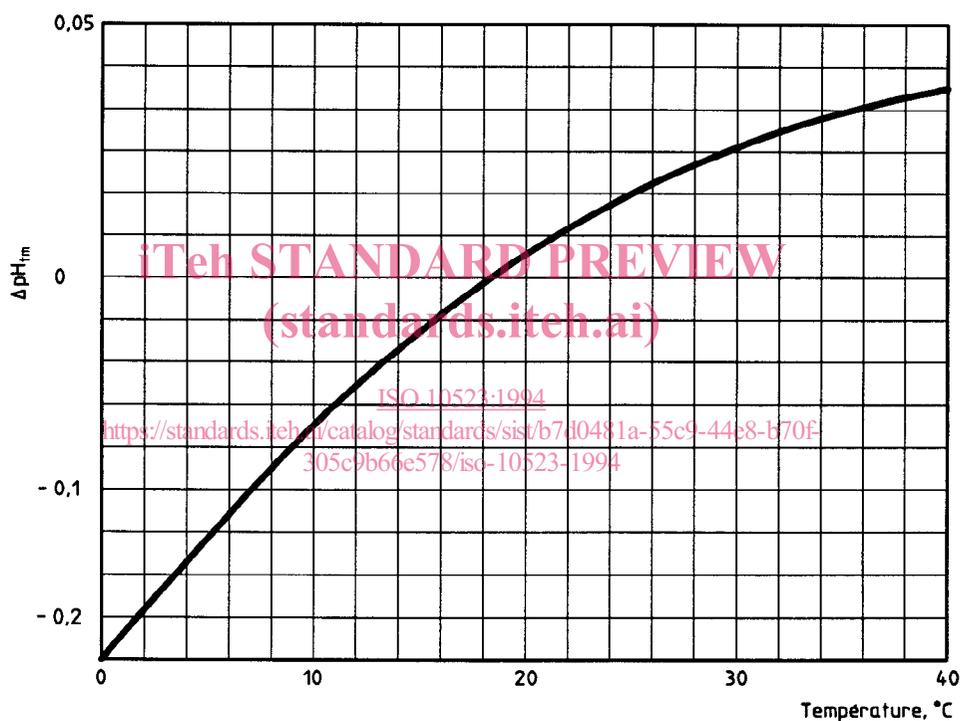


Figure 1 — Correction de température