Qualité de l'eau — Détermination du pH

Water quality — Determination of pH

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 10523:2008](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0ad6a93e-2af3-41d1-9f90-9e37e55fd7cb/iso-10523-2008)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0ad6a93e-2af3-41d1-9f90-9e37e55fd7cb/iso-10523-2008>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10523:2008

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0ad6a93e-2af3-41d1-9f90-9e37e55fd7cb/iso-10523-2008>

DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2008

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'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Version française parue en 2011

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	2
5 Interférences	2
6 Réactifs	3
7 Appareillage	3
8 Échantillonnage	4
9 Mode opératoire	5
9.1 Préparation	5
9.2 Étalonnage et réglage de l'équipement de mesure	5
9.3 Mesurage des échantillons	6
10 Expression des résultats	6
11 Rapport d'essai	7
Annexe A (informative) Valeurs de pH des solutions de référence (étalon primaire)	8
Annexe B (informative) Mesurages opératoires dans des systèmes d'écoulement	9
Annexe C (informative) Mesurage sur le terrain (mesurage sur site)	11
Annexe D (informative) Mesurages de la valeur de pH dans l'eau à faible force ionique	12
Annexe E (informative) Données de performance	13
Bibliographie	14

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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'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*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 10523:1994), qui a fait l'objet d'une révision technique.

iteh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10523:2008

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0ad6a93e-2af3-41d1-9f90-9e37e55fd7cb/iso-10523-2008>

Introduction

Le mesurage de la valeur du pH de l'eau revêt une importance considérable pour de nombreux types d'échantillon. Les valeurs de pH élevées et basses sont directement ou indirectement toxiques pour les organismes aquatiques. La valeur du pH est le paramètre le plus utile pour l'évaluation des propriétés corrosives d'un environnement aquatique. Elle est également importante pour le bon fonctionnement des processus de traitement de l'eau et leur contrôle (par exemple floculation et désinfection au chlore), le contrôle de la solubilité du plomb des eaux potables et du traitement biologique des eaux usées et de leurs effluents.

Les méthodes électrométriques traitées dans la présente Norme internationale sont basées sur le mesurage de la différence de potentiel d'une cellule électrochimique dans laquelle une des deux demi-cellules est une électrode de mesure, tandis que l'autre est une électrode de référence. Le potentiel de l'électrode de mesure dépend de l'activité des ions hydrogène de la solution de mesure (Référence [5]).

Compte tenu de leur importance pratique considérable, de leur universalité et de leur exactitude, seuls les mesurages utilisant l'électrode de pH en verre sont décrits dans la présente Norme internationale.

Dans l'électrode de référence, les électrolytes appliqués peuvent se présenter sous forme de liquide, de polymère ou de gel.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 10523:2008

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0ad6a93e-2af3-41d1-9f90-9e37e55fd7cb/iso-10523-2008>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10523:2008

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0ad6a93e-2af3-41d1-9f90-9e37e55fd7cb/iso-10523-2008>

Qualité de l'eau — Détermination du pH

AVERTISSEMENT — Il convient que l'utilisateur de la présente Norme internationale connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. La présente Norme internationale n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité, et de s'assurer de la conformité à la réglementation nationale en vigueur.

IMPORTANT — Il est absolument essentiel que les essais réalisés conformément à la présente Norme internationale soient exécutés par un personnel ayant reçu une formation adéquate.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode permettant de déterminer la valeur du pH dans les eaux de pluie, les eaux potables et minérales, les eaux de baignade, les eaux de surface et souterraines, ainsi que les eaux usées industrielles et urbaines, et la boue liquide, dans la plage de pH 2 à pH 12 avec une force ionique inférieure à $I = 0,3$ mol/kg (conductivité: $\gamma_{25}^{\circ\text{C}} < 2\ 000$ mS/m) de solvant et dans la plage de température de 0 °C à 50 °C.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 3696, *Eau pour laboratoire à usage analytique* — *Spécification et méthodes d'essai*

ISO 4796-2, *Verrerie de laboratoire* — *Flacons* — *Partie 2: Flacons à col conique*

ISO 5667-3, *Qualité de l'eau* — *Échantillonnage* — *Partie 3: Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

3.1

pH

mesurage de l'activité des ions hydrogène dans une solution

NOTE 1 Adapté de l'ISO 80000-9^[1].

NOTE 2 Le fait qu'une réaction soit acide ou alcaline est déterminé par l'activité des ions hydrogène présents.

3.2

valeur du pH

logarithme en base 10 du rapport de l'activité molaire des ions hydrogène (a_{H}) multipliée par -1

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}} = -\lg(m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}} / m^{\circ}) \quad (1)$$

où

a_{H} est l'activité relative (molalité) des ions hydrogène;

γ_{H} est le facteur d'activité molal des ions hydrogène à m_{H} ;

m_{H} est la molalité, en moles par kilogramme, des ions hydrogène;

m° est la molalité de référence

NOTE 1 Adapté de l'ISO 80000-9[1].

NOTE 2 La valeur du pH est une caractéristique de mesure absolue.

NOTE 3 Le pH(PS) (PS = étalon primaire) en tant que mesure de l'activité d'un seul type d'ion n'est pas mesurable. En conséquence, le pH(PS) des solutions de matériaux de référence primaires est établi, afin de le calculer aussi précisément que possible et de permettre de le retracer. Pour cela, on recourt à un mode opératoire de mesurage électrochimique qui repose sur la dépendance thermodynamique stricte du potentiel de l'électrode de platine/hydrogène de l'activité des ions hydrogène et exclut le courant de diffusion en utilisant des cellules sans transfert.

4 Principe

La détermination de la valeur du pH est basée sur le mesurage de la différence de potentiel d'une cellule électrochimique à l'aide d'un pH-mètre approprié.

Le pH d'un échantillon dépend également de la température en raison de l'équilibre de dissociation. C'est pourquoi la température de l'échantillon est toujours indiquée avec la mesure du pH.

(standards.iteh.ai)

5 Interférences

Les écarts de mesurage sont liés à des tensions supplémentaires dans l'électrode de pH, en particulier dans la membrane, le diaphragme et la solution de mesure, et aboutissent à des mesurages incorrects. Les écarts les plus faibles sont obtenus lorsque les opérations d'étalonnage/réglage et de mesurage sont réalisées dans des conditions similaires (par exemple température, caractéristiques de flux, force ionique).

Le vieillissement et les sédimentations (dépôts) sur la membrane (par exemple carbonate de calcium, hydroxydes de métaux, huile, graisse) de l'électrode de mesure entraînent une diminution apparente de la pente de l'électrode de pH, des temps de réponse importants ou des sensibilisations croisées aux anions et aux cations.

Les sédimentations (dépôts) ou précipitations sur ou dans le diaphragme (par exemple chlorure d'argent, sulfure d'argent et protéines) interfèrent avec le contact électrique avec la solution de mesure. Il est possible d'identifier des défauts dans le diaphragme en mesurant l'effet de dilution des solutions de mesure.

Si les réactions entre l'électrolyte et la solution de mesure entraînent des précipitations dans le diaphragme, établir un pont électrolytique interne (par exemple KCl/KCl + AgCl) ou un pont électrolytique avec des électrolytes inertes (par exemple nitrate de potassium, $c(\text{KNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$) entre la solution d'échantillon et l'électrolyte de référence.

Des tensions de diffusion élevées peuvent en particulier se produire dans les eaux à faible conductivité. Les effets d'agitation et les effets de mémoire (rétrodiffusion de la solution de mesure dans l'électrode de référence) peuvent entraîner des écarts de mesurage. Des électrodes de pH spéciales (par exemple avec un diaphragme rodé ou avec un pont interne avec une solution d'électrolytes de référence sans AgCl) doivent alors être utilisées.

Dans les eaux à faible pouvoir tampon, la valeur du pH peut varier très facilement (par exemple par l'introduction ou la perte de dioxyde de carbone de l'air ou l'absorption de substances alcalines à partir de récipients en verre). Il est alors recommandé d'utiliser des matériaux appropriés et de réaliser les mesurages dans un dispositif en flux fermé.

La libération de gaz à proximité de l'électrode de pH peut provoquer des interférences supplémentaires, et en conséquence, une modification de la valeur du pH.

Des écarts de mesurage peuvent se produire dans les suspensions. Dans ce cas, laisser l'échantillon se déposer dans un récipient complètement plein et fermé, puis réaliser des mesurages dans le surnageant limpide.

Des écarts de mesurage sont possibles lorsque les mesurages sont réalisés dans les eaux souterraines ou des eaux minérales riches en dioxyde de carbone. Il existe alors un risque de saturation avec le dioxyde de carbone sous haute pression et de dégazage au cours du mesurage, qui sont susceptibles de modifier la valeur du pH d'origine. La valeur du pH dans de l'eau anaérobie contenant du Fe(II) et/ou du sulfure est également modifiée au contact de l'air.

Pour l'influence de la température sur la valeur du pH des solutions aqueuses, voir 7.2, 7.3 et l'Article 9.

6 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, sauf spécification contraire.

6.1 Eau distillée ou déionisée, par exemple eau déionisée tel que spécifié dans l'ISO 3696, qualité 2, conductivité < 0,1 mS/m.

6.2 Solutions tampons, de préférence tampons certifiés dont l'inexactitude de mesurage est déclarée pour l'étalonnage des pH-mètres. Suivre les instructions du fabricant relatives au stockage et à la stabilité.

Si des tampons certifiés ne sont pas disponibles et qu'il est nécessaire de préparer des solutions tampons en interne, voir l'Annexe A. Il convient que la préparation de solutions tampons en interne reste exceptionnelle.

Le dioxyde de carbone atmosphérique influence les solutions tampons, en particulier celles ayant un pH alcalin. La purge du gaz dans l'espace de tête à l'aide d'un gaz protecteur améliore la stabilité. Pour toutes les solutions tampons, éviter d'ouvrir et de fermer fréquemment les récipients et de prélever de petites quantités. Indiquer l'heure de la première ouverture sur le flacon de réactif.

6.3 Électrolytes pour les électrodes de référence remplies de liquide. Utiliser les solutions électrolytiques recommandées par le fabricant.

6.4 Solution de chlorure de potassium, $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/l}$. Pour préparer la solution de KCl à utiliser comme électrolyte pour les électrodes de référence, utiliser une quantité appropriée de chlorure de potassium solide et la dissoudre dans de l'eau (6.1).

7 Appareillage

7.1 Flacon d'échantillonnage, refermable, à fond plat, en polyéthylène ou en verre, par exemple flacon de laboratoire tel que spécifié dans l'ISO 4796-2, désignation 100 WS. Le type de bouchon utilisé doit permettre d'exclure tout l'air du flacon d'échantillonnage.

7.2 Dispositif de mesure de la température, permettant de mesurer avec une incertitude totale ne dépassant pas 0,5 °C. Il est préférable d'utiliser la sonde de température (7.2.2).

7.2.1 Thermomètre avec une graduation de 0,5 °C.

7.2.2 Sonde de température, séparée ou intégrée dans l'électrode de pH, par exemple Pt 100, Pt 1 000 ou à coefficient de température négatif.

Les écarts de mesurage de la température dus au dispositif doivent être corrigés par rapport à un thermomètre étalonné.

7.3 pH-mètre, fournissant les moyens de réglage suivants:

- a) point zéro de l'électrode de pH (ou tension de décalage);
- b) pente de l'électrode de pH;
- c) température de l'électrode de pH;
- d) résistance d'entrée $> 10^{12} \Omega$.

De plus, il doit être possible de modifier l'affichage du pH-mètre pour permettre de lire la valeur du pH ou la tension.

La résolution de la lecture de la valeur du pH sur le pH-mètre doit être de 0,01 ou supérieure.

Le fait que le pH-mètre soit équipé d'une routine d'étalonnage manuelle ou automatique n'est pas une caractéristique de limitation dans le cadre du domaine d'application de la présente Norme internationale.

NOTE La compensation en température réalisée par les pH-mètres disponibles dans le commerce est basée sur l'équation de Nernst; c'est-à-dire qu'elle dépend de la température, et la pente théorique correspondante des électrodes est prise en compte dans l'indication de la valeur du pH. Toutefois, cela ne compense pas la dépendance en température de la valeur du pH de la solution de mesure.

7.4 Électrode de verre et électrode de référence. Il convient que le point zéro de la chaîne de mesure des électrodes de verre ne dévie pas de plus de $\Delta \text{pH} = 0,5$ (valeur déclarée du fabricant) de la valeur nominale de l'électrode de pH. La valeur de la pente pratique doit au moins être égale à 95 % de la pente théorique.

Utiliser des électrodes avec des solutions électrolytiques et un débit de 0,1 ml/jour à 2 ml/jour comme électrodes de référence.

STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Pour les électrodes de référence avec une solution électrolytique, s'assurer qu'une pression hydrostatique excédentaire est générée en réglant le niveau de remplissage de l'électrolyte dans l'électrode de référence pour qu'il soit plus élevé que celui de la solution tampon ou de la solution de mesure, selon le cas. Il est également possible d'utiliser des électrodes de référence sous pression.

Dans des applications limitées, des électrodes de référence avec un électrolyte solidifié (gel électrolytique ou polymérisat d'un électrolyte) peuvent également être utilisées.

Conserver les électrodes conformément aux instructions du fabricant.

Pour les échantillons à faible conductivité, il convient d'utiliser des électrodes à forte décharge électrolytique. Si la conductivité est $> 30 \text{ mS/m}$, il est également possible d'utiliser un gel électrolytique ou un polymérisat dans les électrodes de référence. En général, s'assurer que pour les gels électrolytiques ou les polymérisats, l'échange au sein du diaphragme n'est pas provoqué par la décharge de l'électrolyte, mais par la diffusion des ions impliqués.

7.5 Agitateur, fonctionnant avec un échange gazeux minimal entre la prise d'essai et l'air.

8 Échantillonnage

La valeur du pH peut varier rapidement à la suite de processus chimiques, physiques ou biologiques dans l'échantillon d'eau. Pour cette raison, chaque fois que cela est possible, il est conseillé de mesurer la valeur du pH immédiatement au point d'échantillonnage.

Si cela n'est pas possible, prélever un échantillon d'eau dans un flacon d'échantillonnage (7.1).

Lors du remplissage du flacon d'échantillonnage, éviter l'échange de gaz, par exemple la libération de dioxyde de carbone, entre l'échantillon et l'air ambiant.

Remplir complètement le flacon et le boucher, en évitant la formation de bulles, par exemple avec un bouchon solide.

Il convient de conserver les échantillons réfrigérés (2 °C à 8 °C) et à l'obscurité durant le transport et le stockage (ISO 5667-3).

Le flacon d'échantillonnage est de préférence rempli jusqu'à débordement depuis un échantillonneur d'eau par l'intermédiaire d'un tube souple s'étendant jusqu'au fond du flacon.

Dans le laboratoire, mesurer la valeur du pH dès que possible. Lorsque les échantillons sont mesurés dans le laboratoire, vérifier les influences potentielles du transport et du stockage sur la valeur du pH des échantillons à analyser.

Prêter une attention particulière aux stratégies d'échantillonnage pour certains types de matrices d'eau (voir l'ISO 5667-3).

L'échantillonnage et le transport constituent habituellement les principaux facteurs d'incertitude lors du mesurage de la valeur du pH au laboratoire. Par conséquent, les résultats de mesurage sur site montrent souvent une incertitude inférieure.

9 Mode opératoire

9.1 Préparation

Suivre les instructions du fabricant lors de l'utilisation de l'électrode de pH. S'assurer de la fonctionnalité de l'électrode de pH par une maintenance et des essais périodiques (9.2).

Préparer les solutions tampons d'étalonnage. Pour les dispositifs à identification automatique des tampons, suivre les instructions d'étalonnage du fabricant.

Choisir les solutions tampons de façon que la mesure attendue de l'échantillon soit située entre les valeurs des deux tampons.

Lorsqu'une électrode de pH ne comportant pas de sonde de température interne est utilisée, immerger une sonde de température dans la solution d'essai.

Pour les mesurages, préparer le verre et l'électrode de référence ou l'électrode combinée de pH, en suivant les instructions du fabricant.

Mettre le dispositif de mesure sous tension; pour les dispositifs à identification automatique des tampons, activer les données enregistrées des solutions tampons préparées pour l'étalonnage.

Mesurer la température du tampon et des solutions d'échantillon.

Si possible, il convient que le tampon et l'échantillon aient la même température.

En l'absence de sonde de température, régler le dispositif à la température de mesurage.

Utiliser les valeurs de pH des solutions tampons indiquées sur les certificats respectifs, selon la température existante (des exemples de tampons sont présentés à l'Annexe A) ou un système de reconnaissance automatique des tampons.

9.2 Étalonnage et réglage de l'équipement de mesure

Étalonner l'électrode de pH sur deux points en utilisant des solutions tampons de la plage attendue de valeurs du pH (étalonnage en deux points) en suivant les instructions du fabricant. Ensuite, régler les dispositifs manuellement à partir des données déterminées. Pour les dispositifs de mesure automatiques, s'assurer que les solutions tampons préparées correspondent aux données des solutions tampons stockées dans le logiciel du dispositif de mesure.

Immerger l'électrode de pH et la sonde de température dans le premier tampon, généralement celui à pH 7, qui est utilisé pour régler le point zéro. Agiter ensuite pour éviter l'enrichissement du chlorure de potassium provoqué par la fuite des électrodes de référence à proximité de l'électrode de verre.