

# 京津冀地方计量技术规范

JJF (津) 3027-2023

## 氧化-还原电位测定仪校准规范

Calibration Specification for Oxidation-Reduction Potential Meters

2023-06-01 发布

2023-07-01 实施

天津市市场监督管理委员会 发布

# 氧化-还原电位测定仪 校准规范

Calibration Specification for  
Oxidation-Reduction Potential Meters

JJF(津)3027-2023

归口单位：天津市市场监督管理委员会

主要起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

北京市计量检测科学研究院

河北省计量监督检测研究院

参加起草单位：天津市第三中心医院分院

天津市水文水资源管理中心

本规范委托天津市计量监督检测科学研究院负责解释

本规范主要起草人：

常子栋（天津市计量监督检测科学研究院）

白玉洁（天津市计量监督检测科学研究院）

张宜文（北京市计量检测科学研究院）

王晓冰（河北省计量监督检测研究院）

参加起草人：

周红梅（天津市第三中心医院分院）

王旭丹（天津市水文水资源管理中心）

杜蓝桥（天津市水文水资源管理中心）

## 目 录

引 言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 术语	(1)
3.1 氧化还原体系	(1)
3.2 参比电极	(1)
3.3 氧化还原电极	(1)
4 概述	(1)
5 计量性能	(2)
5.1 显示单元分辨力	(2)
5.2 电计示值误差	(2)
5.3 电计输入阻抗	(2)
5.4 仪器示值误差	(2)
5.5 仪器重复性	(2)
6 校准条件	(3)
6.1 环境条件	(3)
6.2 测量标准及其设备	(3)
7 校准项目和校准方法	(3)
7.1 外观及功能性检查	(3)
7.2 显示单元分辨力	(3)
7.3 电计示值误差	(3)
7.4 电计输入阻抗	(4)
7.5 仪器示值误差	(5)
7.6 仪器重复性	(5)
8 校准结果	(5)
9 复校时间间隔	(6)
附录 A 标准溶液的配制	(7)
附录 B 氧化-还原电位测定仪校准记录参考格式	(8)
附录 C 校准结果内页推荐格式	(10)
附录 D 仪器示值误差的不确定度评定示例	(11)

# 引 言

JJF 1071《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001《通用计量术语及定义》和 JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。本规范在制定中参考了 JJG 119-2018《实验室 pH（酸度）计》、JJG 757-2018《实验室离子计》、GB/T 20245.5-2013《电化学分析仪器性能表示 第 5 部分：氧化还原电位》、HJ 746-2015《土壤 氧化还原电位的测定 电位法》、SL 94-1994《氧化还原电位的测定（电位测定法）》的技术要求和试验方法。

本规范为首次发布。

# 氧化-还原电位测定仪校准规范

## 1 范围

本规范适用于氧化-还原电位测定仪的校准。

## 2 引用文件

本规范引用下列文件：

JJG 119-2018 实验室 pH（酸度）计

JJG 757-2018 实验室离子计

GB/T 20245.5-2013 电化学分析仪器性能表示 第 5 部分：氧化还原电位

HJ 746-2015 土壤 氧化还原电位的测定 电位法

SL 94-1994 氧化还原电位的测定（电位测定法）

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

## 3 术语

### 3.1 氧化还原体系 redox system

氧化还原体系由给定溶液中的各种氧化态和还原态物质组成，仅当溶液中的电活性物质可通过得失电子相互转换并达到平衡时才存在。

### 3.2 参比电极 reference electrode

参比电极是由内充溶液组成固定、可逆性好，在电化学测试中电位保持稳定的电极。常用的参比电极包括银-氯化银电极、甘汞电极等。

### 3.3 氧化还原电极 redox electrode

氧化还原电极是一种表面惰性的电极。氧化还原体系中的电活性物质在其表面交换电子。典型的电极材料是铂或金。

## 4 概述

氧化-还原电位测定仪（Oxidation-Reduction Potential Meter，以下简称 ORP 测定仪）是一种电化学分析仪器，用于测量介质中氧化还原电极与参比电极间电动势的仪器。仪器主要由电位差计、氧化还原电极与参比电极组成。

氧化-还原电位测定仪采用比较法测量氧化还原电位。将氧化还原电极与参比电极置入氧化还原体系溶液中，测得体系的氧化还原电位。在溶液中存在多个氧化还原体系时，测量到的是一种复合电位。用惰性电极测得的氧化还原电位与氧化剂、还原剂活度之间的关系可以用能斯特方程（Nernst equation）表示，见式（1）。

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (1)$$

式中：

$E$ ——电极电位，V；

$E_0$ ——标准电极电位，V；

$R$ ——理想气体常数， $(8.314472 \pm 0.000015) \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ；

$T$ ——热力学温度，K；

$n$ ——电极反应中转移的电子数；

$F$ ——法拉第常数（Faraday constant）， $(96485.3383 \pm 0.0083) \text{ C}/\text{mol}$ ；

$a_{\text{ox}}$ ——氧化态活度，mol/L；

$a_{\text{red}}$ ——还原态活度，mol/L。

氧化还原电位通常是以标准氢电极（Standard Hydrogen Electrode, SHE）为标准。根据定义，标准氢电极的电位定义为 0 mV，且不受温度变化影响。测量氧化还原电位时应注意采用的参比电极种类。

## 5 计量特性

### 5.1 显示单元分辨力

用于测量水体中的氧化还原电位的仪器显示单元分辨力不低于 0.1 mV；用于测量土壤中的氧化还原电位的仪器显示单元分辨力不低于 1 mV。

### 5.2 电计示值误差

电计示值误差不超过  $\pm 1.0\% \text{FS}$ 。

### 5.3 电计输入阻抗

电计输入阻抗不小于  $3 \times 10^{10} \Omega$ 。

### 5.4 仪器示值误差

仪器示值误差不超过  $\pm 10 \text{ mV}$ 。

### 5.5 仪器重复性

仪器重复性不超过 1%。

注：以上技术指标不用于合格性判定，仅供参考。

## 6 校准条件

### 6.1 环境条件

6.1.1 环境温度： $(23\pm 10)^{\circ}\text{C}$ 。

6.1.2 相对湿度： $\leq 85\%$ 。

6.1.3 附近无明显的机械振动和强电磁干扰。

### 6.2 测量标准及其他设备

6.2.1 标准物质：校准用 pH 标准物质应采用国家有证标准物质，并在有效期内使用，其扩展不确定度不大于 0.01 ( $k=3$ )。

6.2.2 pH 计检定仪（以下简称检定仪）：0.003 级。

6.2.3 温度计：测量范围为  $(5\sim 60)^{\circ}\text{C}$ ，最大允许误差不超过 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

6.2.4 恒温水槽：控温范围  $(5\sim 60)^{\circ}\text{C}$ ，温度均匀性不超过 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ，温度波动度不大于 $0.2^{\circ}\text{C}$ 。

6.2.5 天平：实际分度值不大于 0.1 mg，**Ⓘ** 级。

6.2.6 容量瓶：250 mL 容量瓶 2 个，A 级。

## 7 校准项目和校准方法

### 7.1 外观及功能性检查

ORP 测定仪的铭牌应清晰完整，标明其制造厂名、型号规格、出厂编号。ORP 测定仪的外表应光洁平整，紧固件无松动。通电后，各功能键、显示部分工作正常。

### 7.2 显示单元分辨力

通电，记录 ORP 测定仪显示单元可读出最小位数。

### 7.3 电计示值误差

按图 1 连接 ORP 测定仪电计和检定仪，检定仪高阻断开。调节检定仪，使其输出直流电压信号，信号输入 ORP 测定仪电计，记录 ORP 测定仪电计示值。

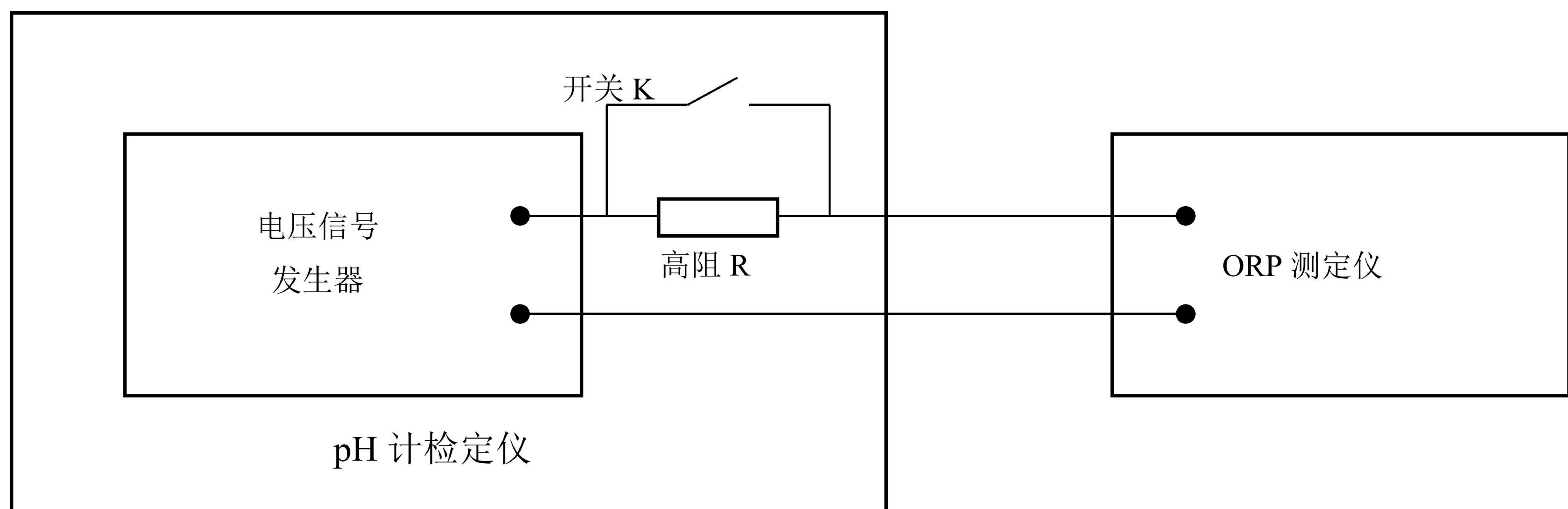


图1 电计校准线路联接图

电计示值误差校准点为：0 mV、10 mV、50 mV、100 mV、500 mV、1000 mV、 $E_F$  mV。按单向输入增加和减少的方式各测量 1 次，取 $\Delta E_r$ 绝对值最大者作为此项目的校准结果。按式（2）计算每个校准点电计示值误差 $\Delta E_r$ 。

$$\Delta E_r = \frac{\bar{E} - E_S}{E_F} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

$\Delta E_r$ ——电计示值误差，%；

$\bar{E}$ ——ORP 测定仪电计电压测量平均值，mV；

$E_S$ ——检定仪直流电压标准值，mV；

$E_F$ ——满量程电位值，mV。

#### 7.4 电计输入阻抗

按图 1 连接 ORP 测定仪电计和检定仪，接通开关 K，高阻 R 短路，调节检定仪，使其输出标准电位信号值 300 mV，输入 ORP 测定仪电计，测量并记录电计电位示值  $E_0$ ；然后断开开关 K，高阻 R 接通，再次记录 ORP 测定仪电计电位示值  $E_1$ 。重复测量 3 次，分别计算  $E_0$  和  $E_1$  的平均值  $\bar{E}_0$  和  $\bar{E}_1$ 。按式（3）计算近似等效输入阻抗  $r$ 。

$$r = \left| \frac{\bar{E}_0}{\bar{E}_1 - \bar{E}_0} \right| \times R \quad (3)$$

式中：

$r$ ——电计输入阻抗， $\Omega$ ；

$\bar{E}_0$ ——高阻接入前，ORP 测定仪电计测量的平均值，mV；

$\bar{E}_1$ ——高阻接入后，ORP 测定仪电计测量的平均值，mV；

$R$ ——检定仪高阻的阻值， $\Omega$ 。

### 7.5 仪器示值误差

选用附录 A 表 A.1 中的 1 种标准溶液，置于恒温水槽中恒温。在 ORP 测定仪正常工作条件下，用标准溶液校准。之后测量另一种校准时未使用的标准溶液，重复上述测量 6 次。按式（4）计算仪器示值误差。

$$\Delta E = \bar{E}_{\text{ORP}} - E'_s \quad (4)$$

式中：

$\Delta E$ ——仪器示值误差，mV；

$\bar{E}_{\text{ORP}}$ ——待测标准溶液测量平均值，mV；

$E'_s$ ——标准溶液 ORP 值，mV。

### 7.6 仪器重复性

取 7.5 中 6 次测量数据，按式（5）计算仪器重复性  $s_r$ 。

$$s_r = \frac{1}{\bar{E}_{\text{ORP}}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E}_{\text{ORP}})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (5)$$

式中：

$s_r$ ——仪器重复性，%；

$E_i$ ——第  $i$  次测量值，mV；

$\bar{E}_{\text{ORP}}$ ——待测标准溶液测量平均值，mV；

$n$ ——测量次数， $n=6$ 。

## 8 校准结果

校准结果应在校准证书上反映，校准证书应包括以下信息：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点；
- d) 校准证书编号，页码及总页数的标识；
- e) 客户的名称和地址；
- f) 被校仪器的制造单位、名称、型号及编号；
- g) 校准单位校准专用章；
- h) 校准日期；

- i) 校准所依据的技术规范名称及代号;
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明;
- k) 校准时的环境温度、相对湿度;
- l) 校准结果及其测量不确定度;
- m) 对校准规范的偏离的说明 (若有);
- n) “校准证书”的校准人、核验人、批准人签名及签发日期;
- o) 校准结果仅对被校仪器本次测量有效的声明;
- p) 未经实验室书面批准, 部分复制证书或报告无效的声明。

## 9 复校时间间隔

仪器的复校时间间隔由用户自定, 建议不超过 1 年。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等因素所决定, 因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。如果对仪器的性能有怀疑或仪器更换重要部件及修理后应对仪器重新校准。

## 附录 A

## 标准溶液的配制

## A.1 标准溶液配制用试剂

A.1.1 pH 有证标准物质：邻苯二甲酸氢钾（ $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ）、磷酸二氢钾（ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ）、磷酸氢二钠（ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ）。

A.1.2 对苯二酚（ $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ）：分析纯。

A.1.3 实验用水：符合 GB/T 6682-2008 《分析实验室用水规格和试验方法》中二级水标准。

## A.2 标准溶液配制方法

## A.2.1 氧化还原电位标准溶液（pH=4.00）

按标准物质定值证书说明配制邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液。称取 1 g 对苯二酚，加入 100 mL 邻苯二甲酸氢钾 pH 缓冲溶液中，混合形成悬浊液。

## A.2.2 氧化还原电位标准溶液（pH=6.86）

按标准物质定值证书说明配制磷酸盐缓冲溶液。称取 1 g 对苯二酚，加入 100 mL 磷酸盐缓冲溶液中，混合形成悬浊液。

## A.2.3 氧化还原电位标准溶液电位值

氧化还原电位标准溶液在不同温度下的电位值见表 A.1。

表 A.1 氧化还原电位标准溶液电位值（对苯二酚）

参比电极	pH=4.00 (mV)			pH=6.86 (mV)		
	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C
饱和银-氯化银电极	268	263	258	92	86	79
饱和甘汞电极	223	218	213	47	41	34
标准氢电极	471	462	454	295	285	275

## 附录 B

## 氧化-还原电位测定仪校准记录参考格式

委托单位: \_\_\_\_\_ 证书编号: \_\_\_\_\_

仪器名称: \_\_\_\_\_ 仪器型号: \_\_\_\_\_

生产厂家: \_\_\_\_\_ 出厂编号: \_\_\_\_\_

校准依据: \_\_\_\_\_

校准使用的计量标准: \_\_\_\_\_

校准设备: \_\_\_\_\_

校准环境: 环境温度: \_\_\_\_\_ 相对湿度: \_\_\_\_\_

校准时间: \_\_\_\_\_ 校准地点: \_\_\_\_\_

校准人员: \_\_\_\_\_ 核验人员: \_\_\_\_\_

B.1 外观及功能性检查:

B.2 计量特性:

B.2.1 显示单元分辨力: \_\_\_\_\_ mV

B.2.2 电计示值误差:

满量程电位值: \_\_\_\_\_ mV

输入信号 (mV)	电计示值 (mV)			校准点电计示值 误差 (%FS)	电计示值误差 (%FS)
	1	2	平均		

## B.2.3 电计输入阻抗:

高阻 ( $\Omega$ )	输入信号 (mV)	电计示值 (mV)				电计输入阻 抗 ( $\Omega$ )
		1	2	3	平均	
0	300					
$\_\times 10^9$	300					

## B.2.4 仪器示值误差及重复性:

液温 ( $^{\circ}\text{C}$ )	标准溶液	标准值 (mV)	测量值 (mV)	平均值 (mV)	示值误差 (mV)	重复性 (%)	测量不确定度
	校准点						
	待测溶液						

## 附录 C

## 校准结果内页推荐格式

## 校准结果

一、外观及功能性检查：

二、计量特性校准结果：

校准项目		校准结果
1	显示单元分辨力 (mV)	
2	电计示值误差 (%FS)	
3	电计输入阻抗 ( $\Omega$ )	
4	仪器示值误差 (mV)	
5	仪器重复性 (%)	

仪器示值误差测量结果不确定度： $U=$ \_\_\_\_\_mV ( $k=2$ )

以下空白

## 附录 D

## 仪器示值误差的不确定度评定示例

## D.1 概述

## D.1.1 测量方法

选用 pH=4.00 的标准溶液，置于 20.0°C 恒温水槽中恒温。以饱和银-氯化银电极为参比电极，在 ORP 测定仪正常工作条件下，用标准溶液校准。之后测量 pH=6.86 的标准溶液，重复上述操作 6 次。按式 (D.1) 计算仪器示值误差。

## D.2 测量模型

仪器示值误差按式 (D.1) 计算。

$$\Delta E = \bar{E}_{\text{ORP}} - E'_s \quad (\text{D.1})$$

式中：

$\Delta E$ ——仪器示值误差，mV；

$\bar{E}_{\text{ORP}}$ ——待测标准溶液 6 次测量平均值，mV；

$E'_s$ ——标准溶液 ORP 值，mV。

对苯二酚在水相中的电极反应方程式如下：



根据 Nernst 方程可得：

$$E'_s = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}} \quad (\text{D.2})$$

式中：

$E'_s$ ——标准溶液 ORP 值，mV；

$E_0$ ——标准电极电位，mV；

$R$ ——理想气体常数，(8.314472±0.000015) J/(mol·K)；

$T$ ——热力学温度，K；

$F$ ——法拉第常数，(96485338.3±8.3) mC/mol；

$a_{\text{H}^+}$ ——氢离子活度，mol/L。

将  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$  及式 (D.2) 带入式 (D.1) 可得：

$$\Delta E = \bar{E}_{\text{ORP}} - E_0 - \ln 10 \cdot \frac{RT}{F} \cdot \text{pH} \quad (\text{D.3})$$

### D.3 灵敏系数

$$\bar{E}_{\text{ORP}} \text{的灵敏系数: } c_E = \frac{\partial \Delta E}{\partial \bar{E}_{\text{ORP}}} = 1$$

$$T \text{的灵敏系数: } c_T = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} = -\ln 10 \cdot \frac{R}{F} \cdot \text{pH} = -1.4$$

$$\text{pH 的灵敏系数: } c_{\text{pH}} = \frac{\partial \Delta E}{\partial \text{pH}} = -\ln 10 \cdot \frac{RT}{F} = -59.2$$

### D.4 不确定度来源分析

仪器示值误差的不确定度来源主要有以下几个：

- a) 仪器测量引入的标准不确定度  $u(\bar{E}_{\text{ORP}})$ ;
- b) 温度测量引入的标准不确定度  $u(T)$ ;
- c) pH 标准溶液引入的标准不确定度  $u(\text{pH})$ ，包括有证标准物质引入的标准不确定度  $u(\text{pH}_s)$ ，以及标准物质稀释引入的标准不确定度  $u(V)$ ;
- d) 标准电极电位、法拉第常数、理想气体常数等常数引入的标准不确定度。由于常数引入的标准不确定度较小，可以忽略。

### D.5 标准不确定度评定

#### D.5.1 仪器测量引入的标准不确定度

##### D.5.1.1 仪器重复性引入的标准不确定度

被测仪器连续测量 6 次，测量值为 86、87、86、88、87、86，单位为 mV。

根据贝塞尔公式得到单次测量标准偏差：

$$s = 0.82 \text{ mV}$$

实际测量中，以 6 次测量的平均值作为测量结果，因此：

$$u_{\text{rel}}(\bar{E}_{\text{ORP}1}) = \frac{s}{\bar{E}_{\text{ORP}}\sqrt{6}} \times 100\% = 0.38\%$$

##### D.5.1.2 分辨力引入的标准不确定度

被测仪器分辨力为 1 mV，按均匀分布，因此有：

$$u_{\text{rel}}(\bar{E}_{\text{ORP}2}) = \frac{1}{\bar{E}_{\text{ORP}}\sqrt{3}} \times 100\% = 0.66\%$$

##### D.5.1.3 仪器测量引入的标准不确定度的合成

仪器重复性引入的标准不确定度较小，可忽略，因此：

$$u_{\text{rel}}(\bar{E}_{\text{ORP}}) = u_{\text{rel}}(\bar{E}_{\text{ORP}2}) = 0.66\%$$

$$u(\bar{E}_{\text{ORP}}) = u_{\text{rel}}(\bar{E}_{\text{ORP}}) \times \bar{E}_{\text{ORP}} = 0.57 \text{ mV}$$

#### D.5.2 温度测量引入的标准不确定度

根据规范要求，最大允许误差 $\pm 0.1 \text{ K}$ ，因此：

$$u(T) = \frac{\text{MPE}}{2\sqrt{3}} = 0.058 \text{ K}$$

#### D.5.3 pH 标准溶液引入的标准不确定度

##### D.5.3.1 有证标准物质引入的相对标准不确定度

根据  $\text{pH} = 6.86$  的国家二级标准物质定值证书， $U(\text{pH}_S) = 0.01$ ， $k=3$ ，因此：

$$u_{\text{rel}}(\text{pH}_S) = \frac{U(\text{pH}_S)}{k \cdot \text{pH}} \times 100\% = 0.049\%$$

##### D.5.3.2 标准物质稀释引入的标准不确定度

根据国家二级标准物质定值证书，配制标准溶液时，使用  $250 \text{ mL}$  的容量瓶进行定容。

$250 \text{ mL}$  A 级容量瓶的最大允许误差 $\pm 0.15 \text{ mL}$ ，按三角分布计算：

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{\text{MPE}}{2\sqrt{6} \cdot V} \times 100\% = 0.025\%$$

在配制溶液过程，实验室温度在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 之间变动，引入的不确定度通过温度变化范围与体积膨胀系数确定。水的体积膨胀系数为  $2.08 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ，因此产生的体积变化率为 $\pm(2 \times 2.08 \times 10^{-4})$ 。由于此不确定度分量较小，可以忽略，因此：

$$u_{\text{rel}}(V) = u_{\text{rel}}(V_1) = 0.025\%$$

##### D.5.3.3 pH 标准溶液引入的标准不确定度的合成

$$u_{\text{rel}}(\text{pH}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\text{pH}_S) + u_{\text{rel}}^2(V)} = 0.055\%$$

$$u(\text{pH}_S) = u_{\text{rel}}(\text{pH}_S) \times \text{pH}_S = 0.0038$$

#### D.6 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总表见表 D.1

表 D.1 标准不确定度汇总表

不确定度符号	不确定度来源	标准不确定度	灵敏系数
$u(\bar{E}_{\text{ORP}})$	仪器重复性引入的标准不确定度	0.57 mV	1
	分辨力引入的标准不确定度		
$u(T)$	恒温水槽温度测量引入的标准不确定度	0.058 K	-1.4
$u(\text{pH}_\text{S})$	有证标准物质引入的标准不确定度	0.0038	-59.2
	标准溶液配制引入的标准不确定度		

## D.7 合成标准不确定度

$$u_c(\Delta E) = \sqrt{c_E^2 u^2(\bar{E}) + c_T^2 u^2(T) + c_{\text{pH}}^2 u^2(\text{pH}_\text{S})} = 0.61 \text{ mV}$$

## D.8 扩展不确定度

取  $k=2$ ，测量  $\text{pH}=6.86$  的标准溶液仪器示值误差测量结果的扩展不确定度为：

$$U = k u_c(\Delta E) = 2 \times 0.61 \text{ mV} = 2 \text{ mV}$$

