

JJF (浙)

浙江省地方计量技术规范

JJF (浙) 1206—2024

氧化还原电位（ORP）测定仪
校准规范

Calibration Specification of Oxidation-reduction Potential Meters

2024-03-01 发布

2024-06-01 实施

浙江省市场监督管理局 发布

氧化还原电位（ORP）

测定仪校准规范

Calibration Specification of

Oxidation-reduction Potential Meters

JJF(浙)1206-2024

归口单位：浙江省市场监督管理局

主要起草单位：宁波市计量测试研究院

参加起草单位：舟山市质量技术监督检测研究院

本规范委托宁波市计量测试研究院负责解释

本规范主要起草人：

单佳盈（宁波市计量测试研究院）

余善成（宁波市计量测试研究院）

卓文钦（宁波市计量测试研究院）

参加起草人：

周梦娜（舟山市质量技术监督检测研究院）

刘欢（舟山市质量技术监督检测研究院）

王顺杰（宁波市计量测试研究院）

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 氧化还原电极	(1)
3.3 参比电极	(1)
4 概述	(1)
5 计量特性	(2)
5.1 电位示值误差	(2)
5.2 近似等效输入阻抗	(2)
5.3 仪器示值误差	(2)
5.4 仪器重复性	(2)
6 校准条件	(2)
6.1 环境条件	(2)
6.2 测量标准及其他设备	(2)
7 校准项目和校准方法	(3)
7.1 外观及功能性检查	(3)
7.2 电位示值误差	(3)
7.3 近似等效输入阻抗	(4)
7.4 仪器示值误差和重复性	(4)
8 校准结果	(5)
9 复校时间间隔	(5)
附录A 标准溶液的配制	(6)
附录B 电极系统的工作电位	(7)
附录C 校准记录格式	(8)
附录D 校准证书(内页)格式	(10)
附录E 测量不确定度评定示例	(11)

引 言

JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》、JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》共同构成支撑本校准规范制定工作的基础性系列文件。

本规范参考了JJG 119-2018《实验室pH(酸度)计》、JJG 757-2018《实验室离子计》、GB 20245.5-2013《电化学分析器性能表示 第5部分 氧化还原电位》和SL 94-1994《氧化还原电位的测定(电位测定法)》中相关条款进行编写。

本规范为首次制定。

氧化还原电位(ORP)测定仪校准规范

1 范围

本规范适用于氧化还原电位(ORP)测定仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 119-2018 实验室 pH(酸度)计

JJG 757-2018 实验室离子计

GB 20245.5-2013 电化学分析器性能表示 第 5 部分 氧化还原电位

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

GB 20245.5-2013 界定的及以下术语和定义适用于本规范。

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离子组成，仅当溶液中的两种离子可通过得失电子相互转化并达到平衡时系统才存在。

3.2 氧化还原电极 redox electrode

氧化还原电极是一种表面惰性的电极，电活性物质在其表面得失电子，在含有氧化还原体系的溶液中，使用其测量氧化还原电位。典型的电极材料是铂或金。

3.3 参比电极 reference electrode

参比电极可以提供一个稳定的、不受试验溶液或标准溶液成分影响的已知电压。常用的参比电极有银-氯化银电极、甘汞电极、氢电极等。

4 概述

水体中氧化还原作用通常用氧化还原电位来表示。将铂电极和参比电极插入水溶液中，金属表面便会产生电子转移反应，电极与溶液之间产生电位差，

电极反应达到平衡时相对于氢标准电极的电位差为氧化还原电位（简称 ORP）。

ORP 测定仪指的是一种测量水溶液中的金属电极和参比电极间电动势的仪器，该仪器用来反映水体中所有表现出来的宏观氧化还原性。氧化还原电位越高，氧化性越强，氧化还原电位越低，还原性越强。

ORP 测定仪主要由电计和测量电极两部分组成，其中测量电极包括指示电极和参比电极。ORP 测定仪主要应用于环境监测中水质分析。

5 计量特性

5.1 电位示值误差

电位示值误差不超过 $\pm 1.0\%$ 。

5.2 近似等效输入阻抗

近似等效输入阻抗不小于 $3 \times 10^{10} \Omega$ 。

5.3 仪器示值误差

仪器示值误差不超过 $\pm 10 \text{ mV}$ 。

5.4 仪器重复性

仪器重复性不超过 2 mV 。

注：以上指标要求不用于合格性判别，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场及其他干扰源。

注：上述条件与制造商的产品规定不一致时，以产品说明书规定的环境条件为准。

6.2 测量标准及其他设备

6.2.1 pH 标准物质

应使用政府计量行政部门批准的 pH 有证标准物质：邻苯二甲酸氢钾、磷酸二氢钾、磷酸氢二钠等，扩展不确定度不大于 $0.01 (k=3)$ 。

6.2.2 pH 检定仪

测量范围 $(-2000 \sim 2000) \text{ mV}$ ，优于 0.0006 级。

6.2.3 其他设备

6.2.3.1 温度计

测量范围（5~60）℃，最大允许误差±0.1℃。

6.2.3.2 恒温水槽

控温范围（5~60）℃，温度均匀度不超过0.2℃，温度波动度不大于±0.2℃。

6.2.3.3 容量瓶

1L容量瓶2个，A级。

6.2.3.4 电子天平

测量范围（0~210）g，实际分度值不大于0.1mg，①级。

7 校准项目和校准方法

7.1 外观及功能性检查

ORP测定仪应有仪器名称、制造厂、型号、编号、测量范围、计量单位等清晰的标识，电极外观无损坏。仪器应能正常显示，仪器上的按键、开关等能正常使用。参比电极内部充满电解质溶液，液接界无吸附杂质，电解质溶液能正常渗透。

7.2 电位示值误差

仪器按照厂家使用说明书自校后再进行校准。按图1连接ORP测定仪和pH检定仪，pH检定仪高阻断开。

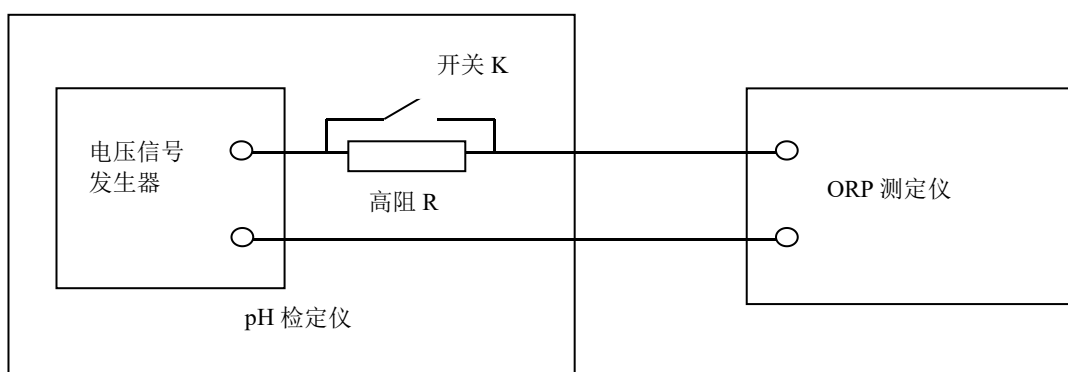


图 1 电位校准线路连接图

调节pH检定仪，使其输出标准电压信号，校准点为：0 mV，±10 mV，±50 mV，±100 mV，±200 mV，……±1000 mV，±E_F mV，记录示值。输出电位正、反两个方向各重复测量二次取平均值，电位示值误差按式（1）计算。

$$\Delta E = \frac{\bar{E} - E_s}{E_F} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

ΔE —— 电位示值误差, %;

\bar{E} —— 两次测量平均值, mV;

E_S —— 输入电位的标称值, mV;

E_F —— 满量程值, mV。

7.3 近似等效输入阻抗

按图 1 连接 ORP 测定仪和 pH 检定仪, 根据仪器的测量范围, 测量范围在 (-2000~2000) mV 的仪器, pH 检定仪输出标准电位 1000 mV; 其它测量范围的, pH 检定仪输出标准电位 300 mV, 记录 ORP 测定仪示值 E_1 ; pH 检定仪接入高阻 (1G Ω), 根据仪器测量范围输出标准电位 1000 mV 或 300 mV, 记录 ORP 测定仪示值 E_2 。各测量三次取平均值 \bar{E}_1 和 \bar{E}_2 , 按式 (2) 计算近似等效输入阻抗。

$$r = \left| \frac{\bar{E}_1}{\bar{E}_2 - \bar{E}_1} \right| \times R \quad (2)$$

式中:

r —— 近似等效输入阻抗, Ω ;

\bar{E}_1 —— 接入高阻前测量的平均值, mV;

\bar{E}_2 —— 接入高阻后测量的平均值, mV;

R —— 检定仪高阻, Ω 。

7.4 仪器示值误差和重复性

选用附录表 A 中的两种标准溶液, 置于恒温水槽中恒温。在 ORP 测定仪正常工作条件下, 用其中一种标准溶液校准, 之后测量另一种待测标准溶液。重复上述操作 6 次, 按式 (3) 计算仪器示值误差, 按 (4) 计算实验标准偏差作为仪器重复性。

$$\Delta E_v = \bar{E}_{orp} - E_0 \quad (3)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_{orpi} - \bar{E}_{orp})^2}{n-1}} \quad (4)$$

式中:

ΔE_v —— 仪器示值误差, mV;

\bar{E}_{orp} —— 待测标准溶液 6 次测量平均值, mV;

E_0 —— 标准溶液电位, mV。

s —— 仪器重复性, mV;

E_{orpi} —— 待测标准溶液第 i 次测量值, 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。校准证书或报告应至少包括如下信息:

- a) 标题: “校准证书”;
- b) 实验室名称和地址;
- c) 进行校准的地点 (如果与实验室的地址不同);
- d) 证书或报告的唯一性标识 (如编号), 每页及总页数的标识;
- e) 客户的名称和地址;
- f) 被校对象的描述和明确标识;
- g) 进行校准的日期, 若与校准结果的有效性及应用有关时, 应说明被校对象的接收日期;
- h) 对校准所依据的技术规范的标识, 包括名称及代号;
- i) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明;
- j) 校准环境的描述;
- k) 校准结果及其测量不确定度的说明;
- l) 对校准规范的偏离的说明;
- m) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识;
- n) 校准结果仅是对被校对象有效的声明;
- o) 未经实验室书面批准, 不得复制证书或报告的声明。

9 复校时间间隔

复校时间间隔由用户根据使用情况确定, 建议复校时间间隔为 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、仪器本身质量等诸因素所决定的, 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。

附录 A

标准溶液的配制

A.1 试剂

A.1.1 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 (KH_2PO_4)、磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 等。

A.1.2 醌氢醌、去离子水。

A.2 配制方法

A.2.1 pH 标准溶液 (pH4.00, 25℃)

在 (110~130)℃ 下干燥 (2~3) h 后, 用电子天平称取邻苯二甲酸氢钾 10.12g, 溶于水并在容量瓶中定容至 1L 或按标准物质证书说明配制。

A.2.2 pH 标准溶液 (pH6.86, 25℃)

称取在 (110~130)℃ 下干燥 (2~3) h 的磷酸二氢钾 3.388g 和磷酸氢二钠 3.533g, 溶于水并在容量瓶中定容至 1L 或按标准物质证书说明配制。

A.2.3 pH 为 4.00 及 pH 为 6.86 氧化还原电位标准溶液的配制

称取两份 10g 醌氢醌分别加入至 1000mL pH 为 4.00 及 1000mL pH 为 6.86 的标准溶液中, 混匀, 应有部分醌氢醌存在, 以保证醌氢醌的饱和状态。所得两种缓冲溶液在不同温度下的电位见表 A.1。

表 A.1 标准溶液在不同温度下的电位

参比电极	ORP 电位值 (mV)					
	pH=4.00 的醌氢醌标准溶液			pH=6.86 的醌氢醌标准溶液		
	20℃	25℃	35℃	20℃	25℃	35℃
Ag, AgCl, 饱和 KCl	268	263	258	100	94	87
Hg, Hg ₂ Cl ₂ , 饱和 KCl	223	218	213	47	41	34

附录 B

电极系统的工作电位

表 B.1 数据是参比电极在不同温度与不同内充液成分下的工作电位。所有工作电位都是以规定的标准氢电极为基础，用 mV 表示。需注意这些电位包括液接界电位。

表 B.1 不同温度下不同氯化钾浓度内充液的参比电极工作电位

单位：mV

参比电极类型	KCl浓度 mol/L	0℃	15℃	20℃	25℃	30℃	35℃	38℃	40℃
甘汞	0.1	336.2	336.2	335.9	335.6	335.1	334.4	334.0	333.5
	1.0	286.8	285.5	284.4	283.0	281.5	280.0	279.0	287.2
	3.0	260.2	258.6	256.9	254.9	253.0	250.9	249.6	284.7
	3.5	255.7	253.9	252.1	250.3	248.3	246.1	244.9	243.9
	饱和	254.3	251.1	247.7	244.4	241.1	237.7	237.5	234.2
氯化银	0.1	295.8	294.0	292.0	289.9	287.7	285.4	284.0	282.8
	1.0	246.4	243.3	240.5	237.3	234.1	231.0	229.1	227.6
	3.0	219.8	216.4	213.0	209.2	205.6	201.9	199.7	198.1
	3.5	215.2	211.7	208.2	204.6	200.9	197.1	194.9	193.3
	饱和	213.9	208.9	204.0	198.9	193.9	188.7	185.7	183.5
氧化亚铊	饱和	-565.2	-568.7	-572.7	-576.7	-580.6	-584.6	-587.2	-588.9
备注：KCl浓度设定为20℃时。									

附录 C

校准原始记录格式 (推荐性表格)

委托单位: _____

器具名称: _____ 型号/规格: _____

制造单位: _____ 出厂编号: _____

校准环境条件: 温度____℃ 湿度____%RH 校准地点: _____

校准依据: _____

校准使用的计量标准器

名称	测量范围	不确定度/准确度等级 /最大允许误差	证书编号	有效期至

1、外观检查:

电极检查:

2、电位示值误差

标准值 (mV)	测量值 (mV)			电位示值 误差 (%)	标准值 (mV)	测量值 (mV)			电位示值 误差 (%)
	1	2	平均			1	2	平均	
0					0				
10					-10				
50					-50				
100					-100				
200					-200				

300					-300				
400					-400				
500					-500				
600					-600				
700					-700				
800					-800				
900					-900				
1000					-1000				
E_F					$-E_F$				
电位示值误差 (%)									

3、近似等效输入阻抗

高阻 $G\Omega$	输入电位 (mV)	1	2	3	平均	近似等效输入阻抗(Ω)
0						
1						

4、仪器示值误差及重复性

液温 ($^{\circ}C$)	标准值 (mV)	测量值 (mV)						平均值 (mV)	示值 误差 (mV)	重复性 (mV)

校准结果不确定度：_____

校准员 核验员 校准日期 年 月 日

附录 D

校准证书（内页）格式

（推荐性表格）

校准项目	校准结果
电位示值误差	
近似等效输入阻抗	
仪器示值误差	
仪器重复性	
电位示值误差校准结果的扩展不确定度： 仪器示值误差校准结果的扩展不确定度：	

以下空白

附录 E

测量不确定度评定示例

E.1 电位示值误差不确定度的评定

E.1.1 测量方法

依据规范中的校准方法, ORP 测定仪电位示值误差是根据仪器测量结果与 pH 计检定仪输出的标准电位值进行比较来确定的, 下面以输出 1000 mV 标准电位值为例, 对电位示值误差的不确定度进行评定。

E.1.2 测量模型及不确定度传播率

$$\Delta E = \frac{\bar{E} - E_S}{E_F} \times 100\% \quad (\text{E.1})$$

式中:

ΔE —— 电位示值误差, %;

\bar{E} —— 两次测量平均值, mV;

E_S —— 输入电位的标称值, mV;

E_F —— 满量程值, mV。

灵敏系数:

$$c_1 = \frac{\partial \Delta E}{\partial \bar{E}} = \frac{1}{E_F} \quad c_2 = \frac{\partial \Delta E}{\partial E_S} = -\frac{1}{E_F}$$

E.1.3 电位示值误差不确定度分量的评定

E.1.3.1 电位重复性引入的相对标准不确定度

选用一台 ORP 测定仪, 向其输出 1000 mV 标准电位值, 连续测量 10 次, 得到一组测量值:

测量结果	1000	1000	1000	1000	1000
(mV)	1000	1000	1001	1000	1001

单次测量结果实验标准偏差:

$$s_{\text{rel}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{E} - E_S)^2}{n-1}} = 0.422 \text{ mV}$$

根据规范要求, 电位示值误差重复测量两次, 因此用电位重复性引入的不

确定度分量为：

$$u_{1\text{rel}} = \frac{s}{\sqrt{2}} = 0.298 \text{ mV}$$

E. 1. 3. 2 仪器分辨力引入的相对标准不确定度

选用 ORP 测定仪分辨力为 1 mV，则由分辨力引入的不确定度为：

$$u_{2\text{rel}} = \frac{1 \text{ mV}}{2\sqrt{3}} = 0.289 \text{ mV}$$

E. 1. 3. 3 电位标准值引入的相对标准不确定度

0.0006 级 pH 检定仪电位标准值的最大允许误差是 $\pm 0.01\%FS$ ，认为是均匀分布，电位标准值引入的不确定度为：

$$u_{3\text{rel}} = \frac{0.01\% \times 2000 \text{ mV}}{\sqrt{3}} = 0.115 \text{ mV}$$

E. 1. 4 电位示值误差标准不确定度一览表

标准不确定度	不确定度来源	标准不确定度	c_i
$u_{1\text{rel}}$	电位重复性引入的标准不确定度	0.298 mV	$\frac{1}{E_F}$
$u_{2\text{rel}}$	仪器分辨力引入的标准不确定度	0.289 mV	$\frac{1}{E_F}$
$u_{3\text{rel}}$	电位标准值引入的标准不确定度	0.115 mV	$\frac{1}{E_F}$

E. 1. 5 合成标准不确定度

以上各标准不确定度分量互不相关，则合成标准不确定度为：

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{c_1^2 u_{1\text{rel}}^2 + c_2^2 u_{2\text{rel}}^2 + c_3^2 u_{3\text{rel}}^2} = 0.0215\%$$

E. 1. 6 扩展不确定度

电位示值误差测量结果相对扩展不确定度：

$$U_{\text{rel}} = k \times u_{\text{rel}} = 2 \times 0.0215\% = 0.05\% , k = 2$$

E. 2 仪器示值误差不确定度的评定

E. 2. 1 测量方法

依据规范中的校准方法，ORP 测定仪的示值误差是根据仪器测量结果与标准溶液的标准值进行比较来确定的，下面以使用电位值为 218 mV (25℃) 的标

准溶液为例，对示值误差的不确定度进行评定。

E.2.2 测量模型及不确定度传播率

$$\Delta E_v = \bar{E}_{orp} - E_0 \quad (\text{E.2})$$

式中：

ΔE_v ——仪器示值误差，mV；

\bar{E}_{orp} ——仪器测量结果的算术平均值，mV；

E_0 ——标准值，mV。

灵敏系数：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta E_v}{\partial \bar{E}_{orp}} = 1 \quad c_2 = \frac{\partial \Delta E_v}{\partial E_0} = -1$$

E.2.3 仪器示值误差不确定度分量的评定

E.2.3.1 重复性引入的标准不确定度

选用 ORP 测定仪，用标准值为 218 mV 的标准溶液连续测量 10 次，得到一组测量值：

测量结果	216	215	216	216	216
(mV)	216	215	216	216	216

单次测量结果实验标准偏差：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_{orpi} - \bar{E}_{orp})^2}{n-1}} = 0.422 \text{ mV}$$

根据规范要求，示值误差在重复性条件下连续测量 6 次，以 6 次算术平均值作为测量结果：

$$u_1 = \frac{s}{\sqrt{6}} = 0.172 \text{ mV}$$

E.2.3.2 仪器分辨力引入的标准不确定度

选用氧化还原电位 (ORP) 测定仪分辨力为 1 mV，则由分辨力引入的不确定度为：

$$u_2 = \frac{1 \text{ mV}}{2\sqrt{3}} = 0.289 \text{ mV}$$

E.2.3.3 标准物质引入的标准不确定度

根据标准物质证书，其中邻苯二甲酸氢钾 $U=0.01$ ($k=3$)。则由标准物质引入的不确定度为：

$$u_3 = \frac{0.01}{3} \times k = 0.197 \text{ mV}$$

其中, k 为 25℃ 下电极的理论斜率。

E. 2. 4 标准不确定度一览表

标准不确定度	不确定度来源	标准不确定度	c_i
u_1	重复性引入的标准不确定度	0.172 mV	1
u_2	仪器分辨力引入的标准不确定度	0.289 mV	1
u_3	标准物质引入的标准不确定度	0.197 mV	-1

E. 2. 5 合成标准不确定度

以上各标准不确定度分量互不相关, 则合成标准不确定度为:

$$u = \sqrt{c_1^2 u_1^2 + c_2^2 u_2^2 + c_3^2 u_3^2} = 0.390 \text{ mV}$$

E. 2. 6 扩展不确定度

仪器示值误差测量结果扩展不确定度为:

$$U = k \times u = 2 \times 0.390 \text{ mV} = 0.8 \text{ mV}, k = 2$$