

中华人民共和国国家标准

GB/T 20245.5—2013/IEC 60746-5:1992

电化学分析器性能表示 第5部分：氧化还原电位

Expression of performance of electrochemical analyzers—
Part 5: Oxidation-reduction potential or redox potential

(IEC 60746-5:1992, IDT)

2013-07-19 发布

2013-12-15 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前　　言

GB/T 20245《电化学分析器性能表示》分为以下 5 个部分：

- 第 1 部分：总则；
- 第 2 部分：pH 值；
- 第 3 部分：电解质电导率；
- 第 4 部分：采用覆膜电流式传感器测量水中溶解氧；
- 第 5 部分：氧化还原电位。

本部分为 GB/T 20245 的第 5 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 和 GB/T 20000.2—2009 给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用 IEC 60746-5:1992《电化学分析器性能表示 第 5 部分：氧化还原电位》。

为了方便使用，本部分做了下列编辑性修改：

- 在 GB/T 20245.5 的标准文本中用“GB/T 20245 的本部分”代替“IEC 60746 的本部分”；
- 小数点符号用“.”代替“，”；
- 删除了国际标准前言。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本部分由中国机械工业联合会提出。

本部分由全国工业过程测量和控制标准化技术委员会(SAC/TC 124)归口。

本部分起草单位：中国仪器仪表行业协会、重庆川仪分析仪器有限公司、上海仪电科学仪器股份有限公司、中国计量科学研究院、上海雷磁传感器科技有限公司、上海市计量测试技术研究院、北京市计量检测科学研究院、杭州聚光环保科技有限公司、北京分析仪器研究所。

本部分主要起草人：马雅娟、李鑫、金春法、修宏宇、何海东、叶弘、吴红、王静、娄兴军。

电化学分析器性能表示 第5部分：氧化还原电位

1 范圍

GB/T 20245 的本部分规定了制造商描述用于测定水溶液中氧化还原电位值的分析器、传感器单元和电子单元的术语、定义和要求,以及该类分析器、传感器单元和电子单元的性能试验。

本部分适用于以惰性导电电极测定水溶液氯化还原电位值的分析器、传感器和电子单元。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 20245. 1—2006 电化学分析器的性能表示 第1部分：总则(IEC 60746. 1: 2003, IDT)

3 符号、术语和定义

3.1 符号

下列符号适用于本文件。

α_{red} ——还原剂离子活度

α_{ox} —— 氧化剂离子活度

E ——在 t 温度下试样的电动势

E_0 ——氧化态和还原态离子活度比为 1 时, 氧化还原对标准电位

F ——法拉第常数, 96 493.1 C · mol⁻¹

n —— 参与氧化还原过程的电子数

m ——参与氧化还原过程的质子数

R —— 气体摩尔常数, $8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

t —— 摄氏温度

T ——试样、试验溶液和传感器的热力学温度($T=t+273.15$)

3.2 术语和定义

GB/T 20245.1—2006 界定的以及下列术语、定义和符号适用于本文件。

3. 2. 1

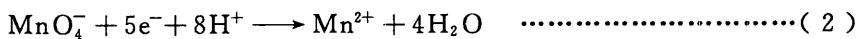
氧化还原体系 redox system

氧化还原体系由给定溶液中的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。

如 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 形成的氧化还原体系, 见式(1):



许多氧化还原体系中,氢离子参与建立平衡关系,见式(2):



在氢离子参与建立平衡关系的情况下, 氧化还原电位是溶液 pH 的函数。

3.2.2

氧化还原电位(ORP) redox potential or oxidation-reduction potential(ORP)

氧化还原电位是将一个适当的指示电极插入氧化还原体系溶液中测得的电位。这是一种对氧化还原能力的测定，也是一种测定氧化还原反应平衡状态，利用氧化剂与还原剂离子活度之比的变化确定反应过程完成程度的重要方法，比如，电位滴定法。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式表示,见式(3):

氧化还原电位的测量常被用来评定系统的相对状况或控制试剂的添加或控制滴定试样的反应。

参照能斯特(或 Peters)方程,可对氧化还原电位体系进行定性观测,但不能用上述方程对观测体系给定状态的电位进行理论上推测,因为这种情况下会出现大量的试验误差,例如液接界电位,溶液的络合和在氧化还原电极上因几个氧化还原电位系统同时存在而产生的复合电位。

应指出，参与建立氧化还原平衡反应的电子的数目有可能随具体的反应和溶液条件而变化的，温度对建立在理论基础之上的氧化还原电位有影响，但无法修正。

氧化还原电位通常是以标准氢电极为参比,根据定义,标准氢电极的电位定义为零,且无电位温度系数。测量氧化还原电位时应有可比较的参比电极体系,应关注其说明。大多数的文献数据和理论计算都是在利用标准氢电极的基础上获得的。同时,还应指出在实际溶液中观测绝对电位是无意义的,这是由于在常用的氧化还原体系的 pH 值以及存在于其中的几种氧化还原的络合物均会对 ORP 电压值的产生影响。

当质子参与氧化还原平衡时,确定电位的方程如式(4)所示:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \left[\ln \frac{\alpha_{ox}}{\alpha_{red}} + \ln(\alpha_{H^+}) \right] \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

参加反应的电子数 n 与质子数 m 之比,对于确定系统对 pH 值变化的敏感程度很重要。

对于这些在参考文献[1]、[2]和[3]中提供了详细的说明。

3. 2. 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。它以高互换电流密度的可逆电化学体系为基础,其电位可用热力学理论导出。该电极应具有在不偏离其标准电位的情况下,调节其通过的测量电流的性能。除了可定量比较电压源外,在实用价值方面,它的实用价值是使两个电位测量装置连通,与试验溶液形成回路(一个输入端接氧化还原电位敏感电极,另一端接参比电极)。

附录 B 提供了常用参比电极体系及其说明。

3, 2, 4

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，提供氧化还原对进行电子交换反应。

表面粗糙的电极对于氧化还原电位变化的响应比表面光滑的电极慢得多。

金属电极并不完全惰性，而且由于在其表面上生成的氧化物或表面吸附作用，使得金属电极会随时

间而发生变化。

此外,可参阅参考文献。

3.2.5

氧化还原校准溶液 redox calibration solution

用分析纯化学试剂,按规定方法制备的水溶液,所用水的电导率应低于 $2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,并且无氧。在校准氧化还原分析器校准时使用的氧化还原校准溶液与在校准 pH 值分析器时使用的 pH 缓冲溶液作用相似,特别推荐的氧化还原校准溶液可在附录 A 中查阅。

3.2.6

输入偏置电压 input offset voltage

施加在输入端之间以获得零输出电压的电压。

3.2.7

共模输入电压 common mode input voltage

同时加在两个输入端之间的电压。

3.2.8

输入共模抑制比(CMRR) input common mode rejection ratio(CMRR)

可对分析器读数造成影响的共模电压比例。

4 程序说明

参照 GB/T 20245.1—2006 中的第 5 章,并增加以下说明:

按照 4.1~4.3 的要求,制造厂应对传感器与电子单元加以说明。

注 1: 对于传感器不做线性、预热要求,对于完整的分析器,线性和预热要求只针对电子单元,这与 GB/T 20245.1—2006 是相符的。

注 2: 误差与误差极限应以 mV 表示。

4.1 传感器和分析器的附加说明

氧化还原电极的组成。

4.2 关于电子单元的附加说明

4.2.1 使用额定输入电压范围。

4.2.2 额定输入偏置电压范围。

4.2.3 输入阻抗。

4.2.4 参比温度下的输入偏置电压。

4.2.5 最大允许共模输入电压。

4.3 电极的附加说明

4.3.1 参比电极

4.3.1.1 在 25 °C 或规定温度时的阻抗(含接点)。

注: 在低温下阻抗可能较高。

4.3.1.2 在室温和给定的液压条件下,电解液的流速。

注: 此条仅对流动的液接界电极而言。

4.3.1.3 试样温度的额定范围。

4.3.1.4 试样 pH 值的额定范围(如果涉及)。

4.3.1.5 半电池系统与使用的填充溶液。

4.3.1.6 试样压力的额定范围。

4.3.2 氧化还原电极

4.3.2.1 结构材料。

4.3.2.2 试样压力额定范围。

4.3.2.3 试样温度额定范围。

5 影响电子单元性能特性的影响量的推荐值及其范围

见 GB/T 20245.1—2006 中的第 5 章。

6 数值的验证

见 GB/T 20245.1—2006 中的第 6 章及以下部分。

6.1 总则

6.1.1 按照制造厂的产品说明书, 经过预热和调整后, 可对仪器(包括附件)进行合格检验。

6.1.2 除非另有说明, 在整个测量过程中, 若使用一种以上的试验溶液, 传感器应做如下处理:

用去离子水仔细清洗电极对(传感器), 再用新的溶液冲洗一次, 才可将电极对插入装有新溶液的烧杯内。如规定了一系列的试验, 则每一次都要更新烧杯中溶液。每次试验时, 均应在搅拌溶液中测量。

6.1.3 除非另有说明, 氧化还原试验溶液适用于整个试验。合适的参比溶液在附录 A 中有详细说明。

6.2 电子单元试验用模拟装置

模拟装置是用来测试与 ORP 传感器单元共同使用的电子单元的装置, 其基本功能是提供不同水平的电动势, 该电动势代表已知氧化还原活度比率, 并需要串联相当于氧化还原传感器的高阻。

模拟装置由阶跃电压分压器组成, 它由一个稳定的可调电源和可选串联电阻提供。要求电压范围为±1 500 mV。

系统的输出电压是标准电动势增量的倍数(在量程扩展的电子单元上为约数)。

6.3 传感器单元和分析器的试验程序

注: 对于这些试验不适用的某些特殊应用领域, 应由制造厂和用户共同商定其他的试验程序。

根据 6.2 规定, 在任何情况下, 电子单元用模拟装置测试时应与传感器分开。在此方式下测试成功的电子单元便被认为是 6.3.2.1 及下面所说的“适用的电子单元”。

6.3.1 工作误差

参照 6.3.6。

6.3.2 重复性

6.3.2.1 传感器单元

配用合适的电子单元, 按 6.3.2.2 进行试验。

6.3.2.2 分析器

将传感器放入试验溶液, 试验溶液应尽可能地分布在额定值的最大、最小和中间值上。依次对每种

试验溶液重复 N 次 ($N > 6$)，两次读数之间，不用清洗传感器。在室温 25 °C 下，读数的时间间隔约 10 倍于仪器 90% 响应时间。根据每种溶液的每组读数来计算标准偏差，取标准偏差平均值作为重复性。

所有试样的温度相同，偏差不超过 ±0.2 °C，并与重复性一同被记录下来。

传感器应按制造厂规定方式插入溶液。

6.3.3 稳定性

6.3.3.1 传感器单元

配用合适的电子单元，按 6.3.3.2 进行试验。

6.3.3.2 分析器

将传感器单元放入试样中，试验溶液尽可能分布在氧化还原额定量程中间值，记录指示值。

选用 GB/T 20245.1—2006 中 6.2.5 所列的时间间隔，进行上述试验，并记录电压值（用 mV 表示）。

溶液和传感器的温度应恒定，偏差不超过 ±0.5 °C，并与稳定性一起记录下来。

6.3.4 分析器的输出波动

在这项试验中，分析器输出应与长图记录仪或另外的数据采集装置相连，才能显示分析器的输出值。记录仪或另外的数据采集装置的响应时间应不大于分析器的响应时间。

将传感器放入接近额定范围中间值的溶液中，在 5 min 时间间隔内，试样温度在额定温度范围内不变。根据氧化还原电位的 mV 值可确定随机的最大峰-峰值或相对于平均输出的有规律的偏差。

试验必须在没有外部影响条件下进行。

试验需重复三次并记下平均读数。

注：在本标准中，有些尖峰是由于外界电磁场影响或供电尖峰的关系而产生的。这些尖峰是由影响量变化而引起的，因此在确定输出波动时被忽略。

6.3.5 滞后时间 (T_{10})、上升(下降)时间 (T_r 、 T_f)、90% 响应时间

这种特性在 GB/T 20245.1—2006 中做了规定，它们随具体情况而变化，与仪器无关。因此，本部分不对其进行全面规定，建议试验的设计应尽可能与应用一致。

6.3.6 工作周期

本程序的目的是在最恶劣条件下的测试分析器或传感器单元，因此它可替代工作误差的全部试验。但仍需考虑测量程序。由于含有可能对工作周期造成相当大影响的污染物（如油脂、蛋白质、细菌、海藻等，这些污染物是由于本部分中许多典型溶液的试验电极在测试样品前有可能暴露而产生的），所以基本问题是需要确定一种合适的溶液。由于这种原因，试验应由用户和制造厂共同协商。

注：工作周期的时间间隔，应从稳定性表的数值中选取。

6.3.7 试样温度的影响

这是一个重要参数，但是很难通过理论分析来定量。试验应在参比条件下进行。

6.3.8 试样压力的影响

在参比电极流动液接界上，应保持压力略大于大气压，以保证良好的液接界流量，同时避免试样渗入参比电极。

6.4 电子单元的试验程序

6.4.1 共模抑制比(CMRR)

将最大额定共模输入电压(V_c)施加在电子单元上，并记录输出读数，然后使用模拟装置，在电子单元施加电压(V_i)，使输出读数等于先前记录的数值，按式(5)计算共模抑制比(CMRR)：

6.5 电极试验程序

6.5.1 参比电极的内阻

将待试验的电极和铂或银导线一起放入 $3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或饱和的氯化钾溶液中, 施加高达 5 V 的电压、50 Hz 的频率或更高, 测量通过的电流, 电极内阻可由式(6)求出:

式中：

R —— 内阻;

$E_{\text{平均}}$ ——交流电压有效值;

$I_{\text{平均}}$ ——交流电流有效值或测量的交流电流。

注：也可采用适用的电导率仪或电阻仪，但外电路上应施加交流电压。

6.5.2 参比电极电解液的流速

试验方法应由制造厂和用户商定。参照 6.5.2.1 和 6.5.2.2 中给出的两种合适的方法。

第二种方法特别适用于多种电极同时试验。如流速低于每天 1 mL，则用第一种方法，高流速可采用第二种方法。

第一种方法需要一个可读出 1 mV 或低于 1 mV 的高阻抗毫伏表。

两种方法的压力与温度应保持恒定，并同结果一起记录。

6.5.2.1 将充满 $3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钾的电极同氯离子电极一同插入盛有已知体积的蒸馏水或二次去离子水(大约为 20 mL)的烧杯中。

(7)计算流速:

式中：

Q ——流速, 单位为升每小时($L \cdot h^{-1}$);

C——最终氯化物浓度,单位为摩尔每升($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);

V——烧杯中水的体积,单位为升(L);

C' ——参比电极中氯化物浓度, 单位为摩尔每升($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);

t ——试验时间,单位为小时(h)。

6.5.2.2 将电极内充入氯化钾溶液达到规定液面，液接界部分浸入水中 72 h 或更长时间，然后再将电

极内充入氯化钾达到规定液面,流速 Q 用式(8)计算:

式中：

V' ——再次装入氯化钾溶液的体积,单位为升(L)。

6.5.3 绝缘电阻影响

由于 pH 电极的阻抗高于氧化还原电极的阻抗, 氧化还原电极阻抗的测量条件不如 pH 测量那么苛刻, 但仍须使绝缘电阻的损失减至最小。选择低电阻的电极体或电极套材料, 以及电极、导线、电极套上的凝露均会使绝缘阻抗下降。推荐使用加热的方法清除凝露现象。

附录 A
(资料性附录)
分析器性能的验证

检查分析器性能,可使用表 A.1 中的试验溶液。这里给出的氧化还原电位是在 25 °C,以标准氢电极(通常电极电位为量程的零刻度,这里表示为 NHE)作为参比电极而获得的。对于更常用的参比电极,如银/氯化银或汞/氯化汞(甘汞)系统,应从表 A.1 中给出的电位减去该参比电极相对于标准氢电极的电位(参阅附录 B)。

表 A.1 不同试验溶液的氧化还原电位(25 °C)

试验溶液	pH 值	$E(\text{NHE})$ mV	参考文献
醋氨酇饱和的二草酸三氢钾缓冲溶液 $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, 12.59 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	1.65	+602.1	[4][5]
醋氨酇饱和的 0.01 M 盐酸($0.3646 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) + 0.09 M 氯化钾($0.7456 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)溶液	2.07	+583.1	[6][7][8][9][10]
醋氨酇饱和的邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4, 10.21 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)缓冲溶液	4.01	+462.5	[4][5]
醋氨酇饱和的磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4, 6.21 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) + 磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4, 3.59 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)溶液	7.00	+285.6	[5][11]
铁氰化钾 [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6, 4.11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$] + 亚铁氰化钾 [$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, 5.28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$] + 磷酸二氢钾($\text{KH}_2\text{PO}_4, 1.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) + 磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4, 3.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)溶液	7.00	+427	[12][13]
注: 使用 pH 值 7.0 醋氨酇饱和溶液应是新配制的,因为该 pH 值的醋氨酇在保存过程中可能氧化。			

附录 B
(资料性附录)
电极系统的工作电位

表 B. 1 数据是参比电极[银/氯化银、汞/氯化汞、铊合金汞/氯化亚铊(Thalamid)]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(NHE)为基础,用 mV 表示。需注意这些电位包括液接界电位(参阅参考文献[14]、[15])。

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 单位为毫伏

参比电极类型	KCl 浓度 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	38 °C	40 °C	参考文献
甘汞	0.1	336.2	336.2	335.9	335.6	335.1	334.4	334.0	333.5	[14][15]
	1	286.8	285.5	284.4	283.0	281.5	280.0	279.0	287.2	[14]
	3	260.2	258.6	256.9	254.9	253.0	250.9	249.6	284.7	[15]
	3.5	255.7	253.9	252.1	250.3	248.3	246.1	244.9	243.9	[15][16]
	饱和	254.3	251.1	247.7	244.4	241.1	237.7	237.5	234.2	[14][15]
氯化银	0.1	295.8	294.0	292.0	289.9	287.7	285.4	284.0	282.8	[14][16]
	1	246.4	243.3	240.5	237.3	234.1	231.0	229.1	227.6	[14][16]
	3	219.8	216.4	213.0	209.2	205.6	201.9	199.7	198.1	[15][16]
	3.5	215.2	211.7	208.2	204.6	200.9	197.1	194.9	193.3	[17]
	饱和	213.9	208.9	204.0	198.9	193.9	188.7	185.7	183.5	[17]
氧化亚铊	饱和	-565.2	-568.7	-572.7	-576.7	-580.6	-584.6	-587.2	-588.9	[18][19]

注: KCl 浓度设定为 20 °C 时。

参 考 文 献

- [1] Jones, R. H. ,J. Inst. Soc. Am. ,23, p. 40ff(1966).
 - [2] Technical Information Series. Polymetron A. G. , Hombrechtikon, Switzerland(1981).
 - [3] Galster, H. ,Chemie für Labor und Betrieb,30,p. 330~335(1979).
 - [4] A. Covington, R. G. Bates & R. A. Durst, Pure Appl. Chem. 57. p. 531(1985).
 - [5] D. J. G. Ives, & G. J. Janz, Reference Electrodes, Academic Press, N. Y. ,p. 313(1961)
 - [6] R. G. Bates, Determination of pH, 2nd ed. , Wiley, N. Y. ,p. 67(1973).
 - [7] A. Covington, R. G. Bates & R. A. Durst, Pure Appl. Chem. 57. p. 311(1985).
 - [8] D. D. Perrin & Boyd Dempsey, Buffers for Ph% metal ion control, Chapman& Hall. London, p. 40(1974).
 - [9] S. Veibel. j. Chem. Soc. 121, p. 2203(1923).
 - [10] F. Hovorka & W. C. Dearing. J. Amer. Chem. Soc. 56, p. 243(1934).
 - [11] D. D. Perrin & Boyd Dempsey, Buffers for Ph% metal ion control, Chapman& Hall. London, p. 53(1974).
 - [12] DIN Standard Din 38 404 Teil 6(1984).
 - [13] A. J. Bard. R. Parsons& J. Jordan(Eds.), Standard Potentials in Aqueous Solution, Marcel Dekker. N. Y. ,P. 408(1985).
 - [14] D. J. G. Ives, & G. J. Janz, Reference Electrodes, Academic Press, N. Y. , p. 160 ~ 161 (1961).
 - [15] R. G. Bates, Determination of pH, 2nd ed. , Wiley, N. Y. ,p. 337(1973).
 - [16] J. Douradier& H. Chateau, Compte rendu Acad. Sci. ,237, p. 711(1953).
 - [17] R. G. Bates, Determination of pH, 2nd ed. , Wiley, N. Y. ,p. 336(1973).
 - [18] R. G. Bates, Determination of pH, 2nd ed. , Wiley, N. Y. ,p. 336(1973).
 - [19] F. G. K. Backe, J. Electroanal. Chem. 33. p. 135(1971).
-

中华人民共和国
国家标准

电化学分析器性能表示
第5部分：氧化还原电位

GB/T 20245.5—2013/IEC 60746-5:1992

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

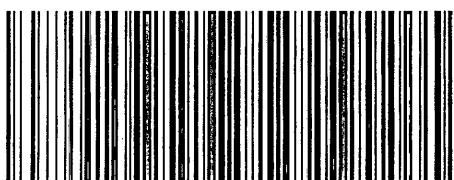
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 22 千字
2013年9月第一版 2013年9月第一次印刷

*
书号: 155066·1-47479 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权所有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 20245.5-2013