

**NORME  
INTERNATIONALE  
INTERNATIONAL  
STANDARD**

**CEI  
IEC  
746-5**

Première édition  
First edition  
1992-12

---

---

**Expression des qualités de fonctionnement  
des analyseurs électrochimiques**

**Partie 5:**  
Potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel redox

**Expression of performance of electrochemical  
analyzers**

**Part 5:**  
Oxidation-reduction potential or redox potential



Numéro de référence  
Reference number  
CEI/IEC 746-5: 1992

## Numéros des publications

Depuis le 1er janvier 1997, les publications de la CEI sont numérotées à partir de 60000.

## Publications consolidées

Les versions consolidées de certaines publications de la CEI incorporant les amendements sont disponibles. Par exemple, les numéros d'édition 1.0, 1.1 et 1.2 indiquent respectivement la publication de base, la publication de base incorporant l'amendement 1, et la publication de base incorporant les amendements 1 et 2.

## Validité de la présente publication

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu par la CEI afin qu'il reflète l'état actuel de la technique.

Des renseignements relatifs à la date de reconfirmation de la publication sont disponibles dans le Catalogue de la CEI.

Les renseignements relatifs à des questions à l'étude et des travaux en cours entrepris par le comité technique qui a établi cette publication, ainsi que la liste des publications établies, se trouvent dans les documents ci-dessous:

- «Site web» de la CEI\*
- **Catalogue des publications de la CEI**  
Publié annuellement et mis à jour régulièrement (Catalogue en ligne)\*
- **Bulletin de la CEI**  
Disponible à la fois au «site web» de la CEI\* et comme périodique imprimé

## Terminologie, symboles graphiques et littéraux

En ce qui concerne la terminologie générale, le lecteur se reportera à la CEI 60050: *Vocabulaire Electrotechnique Internationale* (VEI).

Pour les symboles graphiques, les symboles littéraux et les signes d'usage général approuvés par la CEI, le lecteur consultera la CEI 60027: *Symboles littéraux à utiliser en électrotechnique*, la CEI 60417: *Symboles graphiques utilisables sur le matériel. Index, relevé et compilation des feuilles individuelles*, et la CEI 60617: *Symboles graphiques pour schémas*.

\* Voir adresse «site web» sur la page de titre.

## Numbering

As from 1 January 1997 all IEC publications are issued with a designation in the 60000 series.

## Consolidated publications

Consolidated versions of some IEC publications including amendments are available. For example, edition numbers 1.0, 1.1 and 1.2 refer, respectively, to the base publication, the base publication incorporating amendment 1 and the base publication incorporating amendments 1 and 2.

## Validity of this publication

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC, thus ensuring that the content reflects current technology.

Information relating to the date of the reconfirmation of the publication is available in the IEC catalogue.

Information on the subjects under consideration and work in progress undertaken by the technical committee which has prepared this publication, as well as the list of publications issued, is to be found at the following IEC sources:

- **IEC web site\***
- **Catalogue of IEC publications**  
Published yearly with regular updates (On-line catalogue)\*
- **IEC Bulletin**  
Available both at the IEC web site\* and as a printed periodical

## Terminology, graphical and letter symbols

For general terminology, readers are referred to IEC 60050: *International Electrotechnical Vocabulary* (IEV).

For graphical symbols, and letter symbols and signs approved by the IEC for general use, readers are referred to publications IEC 60027: *Letter symbols to be used in electrical technology*, IEC 60417: *Graphical symbols for use on equipment. Index, survey and compilation of the single sheets* and IEC 60617: *Graphical symbols for diagrams*.

\* See web site address on title page.

NORME  
INTERNATIONALE  
INTERNATIONAL  
STANDARD

CEI  
IEC  
746-5

Première édition  
First edition  
1992-12

---

---

**Expression des qualités de fonctionnement  
des analyseurs électrochimiques**

**Partie 5:**  
Potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel redox

**Expression of performance of electrochemical  
analyzers**

**Part 5:**  
Oxidation-reduction potential or redox potential

© CEI 1992 Droits de reproduction réservés — Copyright — all rights reserved

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.

No part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from the publisher

Bureau central de la Commission Electrotechnique Internationale 3, rue de Varembe Genève Suisse

---

---



Commission Electrotechnique Internationale  
International Electrotechnical Commission  
Международная Электротехническая Комиссия

CODE PRIX  
PRICE CODE

P

● Pour prix, voir catalogue en vigueur  
For price, see current catalogue

## SOMMAIRE

	Pages
AVANT-PROPOS .....	4
Articles	
1 Domaine d'application et objet .....	6
2 Référence normative .....	6
3 Symboles et définitions .....	6
3.1 Symboles .....	6
3.2 Définitions .....	8
4 Présentation des caractéristiques .....	12
4.1 Informations complémentaires concernant les détecteurs et les analyseurs .....	14
4.2 Informations complémentaires concernant les unités électroniques .....	14
4.3 Informations concernant les électrodes .....	14
5 Valeurs standards recommandées, et étendue des quantités d'influence affectant les qualités de fonctionnement des unités électroniques .....	16
6 Vérification des valeurs .....	16
6.1 Aspects généraux .....	16
6.2 Simulateurs pour les essais des unités électroniques .....	16
6.3 Procédure d'essai pour les détecteurs et les analyseurs .....	16
6.4 Procédure d'essai des unités électroniques .....	20
6.5 Procédure d'essai des électrodes .....	22
Annexes	
A Vérification des caractéristiques de l'analyseur .....	26
B Tableau des systèmes d'électrodes de référence .....	28
C Bibliographie .....	32

## CONTENTS

	Page
FOREWORD .....	5
Clause	
1 Scope and object .....	7
2 Normative reference .....	7
3 Symbols and definitions .....	7
3.1 Symbols .....	7
3.2 Definitions .....	9
4 Procedure for statement .....	13
4.1 Additional statements on sensor units and analyzers .....	15
4.2 Additional statements on electronic units .....	15
4.3 Statements on electrodes .....	15
5 Recommended standard values and range of influence quantities affecting the performance of electronic units .....	17
6 Verification of values .....	17
6.1 General aspects .....	17
6.2 Simulators for testing electronic units .....	17
6.3 Test procedures for sensor units and analyzers .....	17
6.4 Test procedure for electronic units .....	21
6.5 Test procedures for electrodes .....	23
Annexes	
A Verification of the functions of the analyzer .....	27
B Operational potentials of electrode systems .....	29
C Bibliography .....	32

# COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

## EXPRESSION DES QUALITÉS DE FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS ÉLECTROCHIMIQUES

### Partie 5: Potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel redox

#### AVANT-PROPOS

- 1) La CEI (Commission Electrotechnique Internationale) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de la CEI). La CEI a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, la CEI, entre autres activités, publie des Normes internationales. Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec la CEI, participent également aux travaux. La CEI collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.
- 2) Les décisions ou accords officiels de la CEI en ce qui concerne les questions techniques, préparés par les comités d'études où sont représentés tous les Comités nationaux s'intéressant à ces questions, expriment dans la plus grande mesure possible un accord international sur les sujets examinés.
- 3) Ces décisions constituent des recommandations internationales publiées sous forme de normes, de rapports techniques ou de guides et agréées comme telles par les Comités nationaux.
- 4) Dans le but d'encourager l'unification internationale, les Comités nationaux de la CEI s'engagent à appliquer de façon transparente, dans toute la mesure possible, les Normes internationales de la CEI dans leurs normes nationales et régionales. Toute divergence entre la norme de la CEI et la norme nationale ou régionale correspondante doit être indiquée en termes clairs dans cette dernière.

La Norme internationale, CEI 746-5 a été établie par le sous-comité 66D: Appareils pour l'analyse de composition du comité d'études 66 de la CEI: Instruments, systèmes et accessoires électriques et électroniques d'essai et de mesure.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

Règle des Six Mois	Rapport de vote
66D(BC)14	66D(BC)17

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette norme.

La CEI 746 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général: *Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs électrochimiques.*

- Partie 1: Généralités
- Partie 2: Mesures du pH
- Partie 3: Conductivité électrolytique
- Partie 4: Oxygène dissous dans l'eau mesuré par des capteurs ampérométriques recouverts d'une membrane
- Partie 5: Potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel redox.

Les annexes A, B et C sont données uniquement à titre d'information.

## INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

—————

**EXPRESSION OF PERFORMANCE OF  
ELECTROCHEMICAL ANALYZERS**
**Part 5: Oxidation-reduction potential  
or redox potential**

## FOREWORD

- 1) The IEC (International Electrotechnical Commission) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of the IEC is to promote international cooperation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, the IEC publishes International Standards. Their preparation is entrusted to technical committees; any IEC National Committee interested in the subject dealt with may participate in this preparatory work. International, governmental and non-governmental organizations liaising with the IEC also participate in this preparation. The IEC collaborates closely with the International Organization for Standardization (ISO) in accordance with conditions determined by agreement between the two organizations.
- 2) The formal decisions or agreements of the IEC on technical matters, prepared by technical committees on which all the National Committees having a special interest therein are represented, express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the subjects dealt with.
- 3) They have the form of recommendations for international use published in the form of standards, technical reports or guides and they are accepted by the National Committees in that sense.
- 4) In order to promote international unification, IEC National Committees undertake to apply IEC International Standards transparently to the maximum extent possible in their national and regional standards. Any divergence between the IEC Standard and the corresponding national or regional standard shall be clearly indicated in the latter.

International Standard IEC 746-5 has been prepared by sub-committee 66D: Analyzing equipment, of IEC technical committee 66: Electrical and electronic test and measuring instruments, systems and accessories.

The text of this standard is based on the following documents:

Six Months' Rule	Report on Voting
66D(CO)14	66D(CO)17

Full information on the voting for the approval of this standard can be found in the report on voting indicated in the above table.

IEC 746 consists of the following parts, under the general title: *Expression of performance of electrochemical analyzers*.

- Part 1: General
- Part 2: pH value
- Part 3: Electrolytic conductivity
- Part 4: Dissolved oxygen in water measured by membrane covered amperometric sensors
- Part 5: Oxidation-reduction potential or redox potential

Annexes A, B and C are for information only.

## EXPRESSION DES QUALITÉS DE FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS ÉLECTROCHIMIQUES

### Partie 5: Potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel redox

#### 1 Domaine d'application et objet

La présente partie de la Norme internationale CEI 746 s'applique aux analyseurs, aux unités détectrices et aux unités électroniques utilisés pour déterminer le potentiel d'oxydo-réduction, ou potentiel redox des solutions aqueuses, à l'aide d'électrodes relativement peu conductrices des électrons. La CEI 746-1 définit plus avant le domaine d'application et prend en compte les aspects généraux de tous les analyseurs électrochimiques, y compris les analyseurs de potentiel d'oxydo-réduction. Les termes potentiel d'oxydo-réduction et potentiel redox peuvent être utilisés indifféremment.

L'objet de la présente norme est de spécifier la terminologie, les définitions et les exigences relatives aux spécifications des constructeurs et aux essais de qualité de fonctionnement des analyseurs, des détecteurs et des unités électroniques employées pour la détermination du potentiel redox des solutions aqueuses.

#### 2 Référence normative

Le document normatif suivant contient des dispositions qui, par suite de la référence qui y est faite, constitue des dispositions valables pour la présente partie de la CEI 746. Au moment de la publication, l'édition indiquée était en vigueur. Tout document normatif est sujet à révision et les parties prenantes aux accords fondés sur la présente partie de la CEI 746 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer l'édition la plus récente du document normatif indiqué ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur.

CEI 746-1: 1982, *Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs électrochimiques. Première partie: Généralités.*

#### 3 Symboles et définitions

Voir article 3 de la CEI 746-1, plus ce qui suit:

##### 3.1 Symboles

$a_{\text{red}}$  est l'activité ionique réductrice.

$a_{\text{ox}}$  est l'activité ionique oxydante.

$E$  est la force électromotrice dans l'échantillon mesuré, à la température  $t$ .

$E_0$  est le potentiel standard du couple redox obtenu quand le rapport des activités des espèces ioniques oxydante et réductrice est égal à 1.

$F$  est la constante de Faraday,  $96\,485\text{ C mol}^{-1}$ .

## EXPRESSION OF PERFORMANCE OF ELECTROCHEMICAL ANALYZERS

### Part 5: Oxidation-reduction potential or redox potential

#### 1 Scope and object

This part of International Standard IEC 746 is applicable to analyzers, sensor units and electronic units used for the determination of oxidation reduction or redox potential values of aqueous solutions using relatively inert electron conducting electrodes. IEC 746-1 includes further definition of the scope and provides for the general aspects of all electrochemical analyzers including oxidation-reduction potential analyzers. The terms oxidation reduction potential and redox potential may be used interchangeably.

Its object is to specify the terminology, definitions, requirements for statements by manufacturers and performance tests for analyzers, sensor units and electronic units used for the determination of the redox potential of aqueous solutions.

#### 2 Normative reference

The following normative document contains provisions which, through reference in this text, constitute provisions of this part of IEC 746. At the time of publication, the edition indicated was valid. All normative documents are subject to revision and parties to agreements based on this part of IEC 746 are encouraged to investigate the possibility of applying the most recent edition of the normative document indicated below. Members of IEC and ISO maintain registers of currently valid International Standards.

IEC 746-1: 1982, *Expression of performance of electrochemical analyzers. Part 1: General.*

#### 3 Symbols and definitions

See clause 3 of IEC 746-1, and the following:

##### 3.1 Symbols

$a_{\text{red}}$  is the reductant ionic activity.

$a_{\text{ox}}$  is the oxidant ionic activity.

$E$  is the electromotive force in the measured sample at temperature  $t$ .

$E_0$  is the standard potential of a redox couple obtained when the activity ratio of the oxidized and reduced forms of the ionic species is one.

$F$  is the Faraday constant, 96485 C mol<sup>-1</sup>.

$n$  est le nombre d'électrons mis en jeu dans un processus d'oxydo-réduction.

$m$  est le nombre de protons mis en jeu dans un processus d'oxydo-réduction.

$R$  est la constante des gaz parfaits,  $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

$t$  est la température, en degrés Celsius.

$T$  est la température thermodynamique en kelvins ( $T = t + 273,15$ ), qui s'applique aux échantillons, aux solutions tampons et aux détecteurs.

## 3.2 Définitions

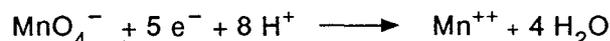
### 3.2.1 Système redox

Un système redox est constitué par les espèces ioniques d'une solution donnée, sous leur forme oxydée et réduite. Il existe seulement si les deux espèces en solution sont à l'équilibre, et peuvent être converties l'une en l'autre par addition ou retrait d'électrons.

Un exemple typique de système redox est donné, par exemple, par le couple ionique  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ :



De nombreux systèmes redox font intervenir des protons dans leur relation d'équilibre, par exemple:



Lorsque les protons participent à l'équilibre, le potentiel redox est une fonction du pH de la solution.

### 3.2.2 Potentiel redox ou potentiel d'oxydo-réduction

Le potentiel redox est le potentiel mesuré par une électrode appropriée, immergée dans une solution contenant un système redox. Il exprime le pouvoir oxydo-réducteur d'une solution; il est aussi un moyen important de déterminer l'état d'équilibre d'une réaction redox et le point d'achèvement de réactions basées sur la variation d'un rapport oxydant-réducteur, comme les titrations potentiométriques. Si plusieurs systèmes redox sont présents dans la solution, on observe un potentiel combiné.

Le potentiel redox mesuré par une électrode inerte peut être relié aux activités des espèces oxydante et réductrice par l'équation de Nernst (ou Peters):

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

Le potentiel d'oxydo-réduction n'est souvent mesuré que pour se faire une idée de l'état relatif d'un système, ou à des fins de régulation, pendant que l'on ajoute un composé nécessaire à la régulation, ou un réactif à l'échantillon à titrer.

$n$  is the number of electrons involved in a given oxidation-reduction process.

$m$  is the number of protons involved in a given oxidation-reduction process.

$R$  is the molar gas constant,  $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

$t$  is the temperature in degrees Celsius.

$T$  is the thermodynamic temperature in kelvins of sample, test solutions and sensors ( $T = t + 273,15$ ).

### 3.2 Definitions

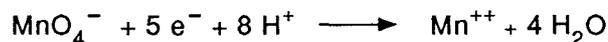
#### 3.2.1 Redox system

A redox system is composed of oxidized and reduced ionic forms of a given solution species. It exists only if both species exist in solution, are in equilibrium and are intra-convertible by the addition or withdrawal of electrons.

An example of a typical redox system is composed of the ferric/ferrous ion couple  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ :



Many redox systems incorporate protons in the equilibrium relationship; for example:



In cases where protons participate in the equilibrium, the redox potential is a function of the solution pH.

#### 3.2.2 Redox potential or oxidation-reduction potential (ORP)

The redox potential is the potential measured with a suitable indicating electrode when it is immersed in a solution containing a redox system. It is a measure of the oxidation-reduction power of a solution and also an important means of determining the equilibrium state of a redox reaction and the degree of completeness of reaction procedures which employ changes in the oxidant/reductant ratio, as in potentiometric titrations. If several redox systems are present in solution, a mixed potential is observed.

The redox potential measured with an inert electrode may be related to the activities of the oxidant and reductant species by the Nernst (or Peters) equation:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

Oxidation-reduction potential is often measured solely to assess a relative state of the system or for control purposes during the addition of a control reagent or reactant to a titrated sample.

Le comportement qualitatif d'un système potentiel oxydo-réducteur peut être compris grâce à la formule correspondante de Nernst (Peters); mais il est recommandé de ne pas utiliser cette équation pour une prévision théorique précise des potentiels que l'on va observer dans un état donné du système, en raison des imprécisions expérimentales considérables résultant de phénomènes tels que les potentiels de jonction, la combinaison des espèces en solution à des complexes, ou les superpositions de potentiels observés sur une électrode oxydo-réductrice du fait de l'existence simultanée, dans la solution d'essai, de plusieurs couples oxydo-réducteurs.

Il convient de noter qu'il est possible que, suivant les réactions et les conditions en solution, un nombre variable d'électrons participe à la réaction d'équilibre d'oxydo-réduction et qu'on ne peut, de ce fait, corriger le potentiel d'oxydo-réduction de l'effet de la température sur la base de considérations théoriques.

Les potentiels redox sont communément exprimés par rapport à l'électrode normale à hydrogène qui, par définition, a le potentiel zéro, sans coefficient de température, ou autre. On doit avoir soin de préciser l'électrode de référence à laquelle on compare le potentiel redox observé. La plupart des données tabulées et des considérations théoriques, sont basées sur l'électrode normale à hydrogène; mais il convient à nouveau de souligner que les valeurs absolues de potentiel observées dans la pratique n'ont que peu de signification, du fait que la présence de plusieurs couples oxydo-réducteurs est possible, et que la valeur du potentiel redox de beaucoup de systèmes oxydo-réducteurs usuels est liée au pH.

Lorsque des protons sont mis en jeu dans un équilibre redox, l'équation définissant le potentiel a la forme suivante:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \left[ \ln \left( \frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) + \ln (a_{H^+}) \right]$$

Le rapport du nombre d'électrons  $n$  au nombre de protons  $m$  mis en jeu dans la réaction est très important, car il détermine la sensibilité du système aux variations du pH en solution.

Le lecteur est prié de se reporter à la littérature, pour plus de détails sur ces sujets [1] [2] [3]\*.

### 3.2.3 *Electrode de référence*

L'électrode de référence délivre une tension connue, stable, et indépendante de la composition de la solution d'essai ou d'étalonnage. Elle est basée sur un système électrochimique réversible de haute densité de courant d'échange, et son potentiel peut être prévu par la thermodynamique. Elle a aussi la propriété de se laisser traverser par une densité modérée de courant de mesure, sans modification de son potentiel standard. Hormis son rôle de source quantitative de potentiel de comparaison, elle a en pratique l'avantage de permettre la liaison des deux bornes de mesure du potentiel, en retour, dans la solution d'essai (l'une des bornes est liée à l'électrode de détection du potentiel d'oxydo-réduction, et l'autre à l'électrode de référence).

\* Les chiffres entre crochets se rapportent à la bibliographie (annexe C).

The qualitative behaviour of an oxidation-reduction potential system may be understood by reference to the form of the governing Nernst (or Peters) equation; it is advisable not to use the equation to make specific theoretical predictions of potentials to be observed for a given state of the systems due to the large experimental inaccuracies arising from such phenomena as junction potentials, complexation of solution species and mixed potentials observed at an oxidation-reduction electrode as a result of several oxidation-reduction potential systems existing simultaneously in the test solution.

It should be pointed out that there is the possibility of a variable number of electrons participating in the oxidation-reduction equilibrium reaction depending on the specific reaction or reactions and solution conditions. It is not possible to compensate for the temperature dependence of the oxidation-reduction potential based on the theoretical considerations.

Redox potentials are commonly expressed by reference to a standard hydrogen electrode which by definition has a potential of zero and has no temperature coefficient of potential. Care shall be taken to state the reference electrode system with which the observed redox potential is compared. Most tabulated data and theoretical computations utilize the standard hydrogen electrode; it should again be pointed out that little absolute significance is given to the absolute potential observed in practical solutions, due to the possible presence of several oxidation-reduction complexes and the pH dependence of the value of the ORP voltage for many frequently encountered oxidation-reduction potential systems.

When protons are involved in a redox equilibrium, the potential determining equation has the form:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \left[ \ln \left( \frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) + \ln (a_{H^+}) \right]$$

The ratio of the number of electrons  $n$  and the number of protons  $m$  involved in the reaction is very important in determining the sensitivity of the system to pH changes.

The reader is referred to the literature for an amplified treatment of these topics [1], [2], [3]\*.

### 3.2.3 Reference electrode

The reference electrode provides a known voltage which is stable and independent of the test or calibration solution composition. It is based on a reversible electrochemical system with a high exchange current density and has a potential which may be predicted by thermodynamics. It also has the property of allowing moderate amounts of measuring current to be passed through it without departure from its standard potential. Aside from the role as a quantitative comparison potential source, it has the practical value of allowing connection of the two potential measuring devices back into the test solution (one input terminal is connected to the ORP sensing electrode and the other is connected to the reference electrode).

\* Figures in square brackets refer to the bibliography (annex C).

Le lecteur est prié de se reporter à l'annexe B pour une liste et une discussion sur les électrodes de références usuelles.

### 3.2.4 *Electrode redox*

Une électrode redox est une surface inerte où les électrons peuvent être perdus ou gagnés par les espèces électroactives; elle est utilisée dans une solution contenant un couple redox, dans le but de déterminer le potentiel redox du système. Des matériaux d'électrode typiques sont le platine ou l'or, et servent de sites pour les réactions d'échange d'électrons entre les formes du couple redox.

Les électrodes dont les éléments conducteurs ont des surfaces mates ou ternes auront tendance à répondre plus lentement aux changements du potentiel redox que les électrodes qui sont lisses et bien brillantes.

Les électrodes métalliques ne sont pas vraiment inertes et peuvent présenter un effet de mémoire, par suite de la formation d'oxyde, ou de phénomènes d'adsorption à la surface de l'électrode.

Pour toute information complémentaire, se reporter à la bibliographie (annexe C).

### 3.2.5 *Solution d'étalonnage redox*

C'est une solution aqueuse préparée suivant une formule spécifiée, avec des réactifs chimiques de qualité reconnue pour analyse chimique. L'eau utilisée doit être d'une conductivité inférieure à  $2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  et être exempte d'oxygène. L'emploi de solutions d'étalonnage redox pour étalonner les analyseurs redox est en quelque sorte similaire à l'emploi de solutions tampons pour étalonner les analyseurs de pH. Des formules de solution d'étalonnage redox sont recommandées à l'annexe A.

### 3.2.6 *Tension de décalage d'entrée*

Tension à appliquer entre les bornes d'entrée pour obtenir une tension de sortie nulle.

### 3.2.7 *Tension d'entrée en mode commun*

Tension appliquée simultanément aux deux bornes d'entrée.

### 3.2.8 *Taux de réjection de mode commun en entrée (RMCE)*

Rapport de la tension en mode commun appliquée à l'influence qui en résulte sur la lecture de l'analyseur.

## 4 **Présentation des caractéristiques**

Voir l'article 4 de la CEI 746-1 et ce qui suit:

Le constructeur doit présenter les caractéristiques du détecteur et de l'unité électronique, comme cela est indiqué en 4.1 à 4.3.

The reader is referred to annex B for a list and discussion of the commonly used reference electrode systems.

### 3.2.4 *Redox electrode*

A redox electrode is an inert surface where electrons can be lost or acquired by the electroactive species; it is used in a solution containing redox couple system in order to determine the redox potential of the system. Typical electrode materials are platinum or gold and serve as a site for the electron exchange reactions of the redox couple.

Electrodes with a matt or dull surface on the conductive element will tend to respond more slowly to changes in redox potential than electrodes which are smooth and have a high lustre.

Metallic electrodes are not truly inert and may exhibit history dependence because of oxide formation or adsorption on the surface of the electrode.

For additional information, see the quoted literature, in annex C.

### 3.2.5 *Redox calibration solution*

An aqueous solution prepared according to a specific formula, using recognized analytical grade chemicals. The water used shall have a conductivity of less than  $2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  and be oxygen free. The use of a redox calibration solution is in the calibration of redox analyzers in a fashion analogous to that of the use of pH buffers in the calibration of pH analyzers. Specific recommended redox calibration solutions are found in annex A.

### 3.2.6 *Input offset voltage*

Voltage that is applied between the input terminals to obtain zero output voltage.

### 3.2.7 *Common mode input voltage*

A voltage that is applied to both input terminals at the same time.

### 3.2.8 *Input common mode rejection ratio (CMRR)*

The ratio of the applied common mode voltage to the resulting influence on the analyzer reading.

## 4 Procedure for statement

See clause 4 of IEC 746-1 and the following:

The manufacturer shall provide statements on the sensor unit and the electronic unit as indicated in 4.1 through 4.3.

## NOTES

- 1 Les caractéristiques de linéarité et de mise en température des détecteurs ne sont pas exigées. Pour les analyseurs complets, les caractéristiques de linéarité et de mise en température concernent les seules unités électroniques, et sont validées selon la CEI 746-1.
- 2 Les erreurs et les limites d'erreur doivent être indiquées en mV.

### 4.1 Informations complémentaires concernant les détecteurs et les analyseurs

#### 4.1.1 Composition de l'électrode siège de l'échange d'électrons.

### 4.2 Informations complémentaires concernant les unités électroniques

#### 4.2.1 Etendues d'utilisation de tension nominale d'entrée.

#### 4.2.2 Etendue de décalage nominal d'entrée.

#### 4.2.3 Résistance d'entrée.

#### 4.2.4 Tension de décalage d'entrée à la température de référence.

#### 4.2.5 Tension maximale admissible en mode commun d'entrée.

### 4.3 Informations concernant les électrodes

#### 4.3.1 *Electrodes de référence*

##### 4.3.1.1 Résistance (jonction incluse) à 25 °C, ou à une température spécifiée.

NOTE – La résistance peut être significativement plus élevée à une température plus basse.

##### 4.3.1.2 Débit d'électrolyte à la température de la pièce, à une pression hydrostatique donnée.

NOTE – Cela n'est valable que pour l'électrode à jonction à écoulement.

##### 4.3.1.3 Etendue nominale de température de l'échantillon.

##### 4.3.1.4 Etendue nominale de pH de l'échantillon, le cas échéant.

##### 4.3.1.5 Système demi-cellule et solution de remplissage utilisée.

##### 4.3.1.6 Etendue nominale de pression de l'échantillon.

#### 4.3.2 *Electrodes redox*

##### 4.3.2.1 Matériaux de construction.

##### 4.3.2.2 Etendue nominale de la pression de l'échantillon.

##### 4.3.2.3 Etendue nominale de la température de l'échantillon.

## NOTES

1 Linearity and warm-up statements are not required for sensor units. For complete analyzers, statements on linearity and warm-up refer only to the electronic units and are validated as in IEC 746-1.

2 Errors and error limits should be stated in mV.

#### 4.1 *Additional statements on sensor units and analyzers*

4.1.1 Composition of electrode at which electron exchange occurs.

#### 4.2 *Additional statements on electronic units*

4.2.1 Rated input voltage range of use.

4.2.2 Rated input offset range.

4.2.3 Input resistance.

4.2.4 Input offset voltage at reference temperature.

4.2.5 Maximum allowable common mode input voltage.

#### 4.3 *Statements on electrodes*

##### 4.3.1 *Reference electrodes*

4.3.1.1 Resistance (including junction) at 25 °C or at a specified temperature.

NOTE – The resistance may be significantly higher at lower temperature.

4.3.1.2 Flow rate of the electrolyte at room temperature at a given hydrostatic pressure.

NOTE – This applies to flowing junction electrodes only.

4.3.1.3 Rated range of sample temperature.

4.3.1.4 Rated range of sample pH. If relevant.

4.3.1.5 Half cell system and filling solution used.

4.3.1.6 Rated range of sample pressure.

##### 4.3.2 *Redox electrodes*

4.3.2.1 Materials of construction.

4.3.2.2 Rated range of sample pressure.

4.3.2.3 Rated range of sample temperature.

## 5 Valeurs standards recommandées, et étendue des quantités d'influence affectant les qualités de fonctionnement des unités électroniques

Voir l'article 5 de la CEI 746-1 et ce qui suit.

## 6 Vérification des valeurs

Voir l'article 6 de la CEI 746-1 et ce qui suit:

### 6.1 Aspects généraux

6.1.1 Les essais de conformité doivent être effectués avec l'appareil en état de marche (y compris les accessoires), après mise en température et après que l'on aura procédé aux réglages suivant les instructions du constructeur.

6.1.2 Au cours du déroulement de toute mesure sur plus d'une solution d'essai, on doit traiter comme suit le détecteur, sauf indication contraire.

La paire d'électrodes (détecteur) doit être soigneusement rincée à l'eau déminéralisée et prérincée avec la nouvelle solution; alors seulement on pourra l'immerger dans le becher rempli de solution fraîche. Les bechers doivent être chaque fois remplis à nouveau, au cas où plusieurs séries de mesures seraient prescrites. Dans tous les cas, les mesures doivent se faire sur des solutions brassées.

6.1.3 Des solutions d'essai redox seront utilisées pour tous les essais, sauf indication contraire. Des solutions de référence appropriées sont décrites en détail à l'annexe A.

### 6.2 Simulateurs pour les essais des unités électroniques

La fonction de base des simulateurs destinés à essayer les unités électroniques utilisées avec les détecteurs de potentiel d'oxydo-réduction est de fournir différents niveaux de force électromotrice, représentant des rapports connus d'activité oxydant-réducteur, à travers des résistances de très haute valeur nécessaires aux unités détectrices redox.

Le simulateur consiste en un diviseur de tension par échelons, alimenté par une source de tension stabilisée réglable, et suivi par des séries de résistances pouvant être sélectionnées. Une étendue de tension de  $\pm 1\ 500$  mV est requise.

La grille des tensions doit être telle que les échelons de tension de sortie représentent des multiples (ou des sous-multiples dans le cas des unités électroniques à échelle dilatée) d'un incrément standard de la force électromotrice.

### 6.3 Procédure d'essai pour les détecteurs et les analyseurs

NOTE – Dans le cas d'applications spéciales, où ces essais ne sont pas appropriés, des procédures d'essai additionnelles peuvent faire l'objet d'un accord entre le constructeur et l'utilisateur.

L'unité électronique sera, dans tous les cas, essayée à part du détecteur, avec un simulateur tel que celui qui est décrit en 6.2. Il est fait référence à une unité électronique qui a été essayée avec succès de cette manière en termes d'«unité électronique appropriée», en 6.3.2.1 et suivants.

## 5 Recommended standard values and range of influence quantities affecting the performance of electronic units

See clause 6 of IEC 746-1, and the following.

## 6 Verification of values

See clause 6 of IEC 746-1, and the following.

### 6.1 *General aspects*

6.1.1 Compliance tests shall be performed with the apparatus ready for use (including accessories) after warm-up time and after adjustments have been made in accordance with the manufacturer's instructions.

6.1.2 During all measurements with more than one test solution, the following sensor unit treatment shall be followed, unless otherwise indicated.

The electrode pair (sensor unit) shall be carefully rinsed with deionized water; thereafter pre-rinsing with the new solution and only then may it be immersed in the beaker filled with fresh solution. The beakers shall be refilled each time in case several series of measurements are prescribed. In every case, measurements shall be made in stirred solutions.

6.1.3 Redox test solutions shall be used for all tests unless otherwise indicated. Appropriate reference solutions are detailed in annex A.

### 6.2 *Simulators for testing electronic units*

The basic function of simulators for testing electronic units used with ORP sensor units is to supply different electromotive force levels, representing known oxidant/reductant activity ratios through very high series resistors necessary for redox sensor units.

The simulator consists of a stepped voltage divider supplied by a stabilized adjustable voltage source and followed by selectable series resistors. A voltage range of  $\pm 1\ 500$  mV is required.

The network should be such that the output voltage steps represent multiples (or sub-multiples in case of expanded scale electronic units) of a standard electromotive force increment.

### 6.3 *Test procedures for sensor units and analyzers*

NOTE – In the case of special applications where these tests are not appropriate, additional test procedures may be agreed upon between manufacturer and user.

In any case, the electronic unit should be tested separately from the sensor unit with a simulator as specified under 6.2. An electronic unit which has been tested successfully in this way is referred to as an "appropriate electronic unit" in 6.3.2.1 and following.

### 6.3.1 *Erreur de fonctionnement*

Voir 6.3.6.

### 6.3.2 *Répétabilité*

#### 6.3.2.1 *Détecteur*

Procéder aux essais comme il est indiqué en 6.3.2.2, en utilisant une unité électronique appropriée.

#### 6.3.2.2 *Analyseur*

Le détecteur est exposé à des solutions d'essai aussi proches que possible des valeurs nominales minimale, maximale, et médiane. Les étapes sont répétées N fois (où  $N > 6$ ) sur chaque solution d'essai tour à tour, sans rinçage entre les lectures, à 25 °C à la température de la pièce, à des intervalles d'environ 10 fois le temps de réponse à 90 % de l'instrument. On calcule l'écart type pour chaque jeu de valeurs enregistrées et pour chaque solution. L'écart type moyen est calculé et noté comme étant la répétabilité.

La température de toutes les solutions doit être la même à  $\pm 0,2$  °C, et notée avec la répétabilité.

Le détecteur doit être introduit dans la solution en suivant les instructions du constructeur.

### 6.3.3 *Stabilité*

#### 6.3.3.1 *Détecteur*

Procéder aux essais comme il est indiqué en 6.3.3.2, en utilisant une unité électronique appropriée.

#### 6.3.3.2 *Analyseur*

Le détecteur est exposé à une solution d'essai aussi proche que possible de la valeur redox nominale à mi-échelle, et la valeur indiquée est consignée.

L'essai est répété après un intervalle de temps choisi parmi ceux qui sont énumérés en 6.7.4 de la CEI 746-1, et la stabilité, exprimée en mV, est calculée et notée.

La température de la solution et du détecteur doit être constante à  $\pm 0,5$  °C, et doit être notée en même temps que la stabilité.

### 6.3.4 *Fluctuation de sortie de l'analyseur*

Pour cet essai, la sortie de l'analyseur doit être reliée à un enregistreur à papier déroulant ou à tout autre dispositif de mémorisation de l'information de telle sorte que les résultats de l'analyseur puissent être affichés. Le temps de réponse de l'enregistreur à papier déroulant ou de tout autre dispositif de mémorisation de l'information doit être au moins aussi court que celui de l'analyseur.

Le détecteur est exposé à une solution d'essai représentant approximativement la valeur redox à mi-échelle, à une température constante, située dans l'étendue nominale de la température de l'échantillon, pendant une durée de 5 min, et la valeur maximale crête-à-crête des déviations aléatoires ou systématiques par rapport à la moyenne de la sortie est déterminée en termes de potentiel redox, exprimé en mV.

### 6.3.1 *Operating error*

See 6.3.6.

### 6.3.2 *Repeatability*

#### 6.3.2.1 *Sensor unit*

Using an appropriate electronic unit, perform the test as indicated in 6.3.2.2.

#### 6.3.2.2 *Analyzer*

The sensor unit is exposed to test solutions representing as nearly as possible the minimum, the maximum and the median rated values. The steps are repeated  $N$  times (where  $N > 6$ ) on each test solution in turn, with no rinsing between the readings, at 25 °C room temperature, at intervals of about 10 times the instrument's 90 % time. The standard deviation is calculated for each set of recorded values for each solution. The mean standard deviation is calculated and reported as repeatability.

The temperature of all solutions shall be the same within  $\pm 0,2$  °C and reported together with the repeatability.

The sensor unit shall be inserted into the solutions as instructed by the manufacturer.

### 6.3.3 *Stability*

#### 6.3.3.1 *Sensor unit*

Using an appropriate electronic unit, perform the test as indicated in 6.3.3.2.

#### 6.3.3.2 *Analyzer*

The sensor unit is exposed to test solution representing as nearly as possible the mid-scale rated redox value and the indicated value is recorded.

This is repeated after the time interval chosen from those listed in 6.7.4 of IEC 746-1 and the stability is calculated and reported in terms of mV.

The temperature of solution and sensor unit shall be constant within  $\pm 0,5$  °C and reported together with the stability.

### 6.3.4 *Output fluctuation for analyzer*

For this test, the analyzer output is to be connected to a strip chart recorder or other data collection device so that the analyzer output may be displayed. The response time of the strip chart recorder or other data collection device should be at least as short as that of the analyzer.

The sensor unit is exposed to a test solution representing the approximately mid-scale redox value, at any constant temperature within the rated range of sample temperature for a period of 5 min and the maximum peak-to-peak value of the random or regular deviations from the mean output is determined in terms of redox mV potential.

En variante, l'essai peut être réalisé en entrant manuellement les données, mais cela ne convient pas aussi bien.

Cet essai doit se faire en l'absence de facteurs extérieurs d'influence.

L'essai est répété trois fois, et la moyenne des lectures est notée.

NOTE – Pour les besoins de cette norme, les pics causés par l'influence de champs électromagnétiques externes, ou par des pointes de l'alimentation du secteur, sont considérés comme dus à des variations des grandeurs d'influence, et sont, de ce fait, ignorés dans la détermination de la fluctuation de sortie.

### 6.3.5 Temps de retard ( $T_{10}$ ), temps de montée (descente) ( $T_r$ , $T_f$ ), temps de réponse à 90 % ( $T_{90}$ )

Ces propriétés sont définies dans la CEI 746-1, et sont habituellement fonction de l'application particulière, plutôt que de l'instrument; elles ne peuvent, pour cette raison, être entièrement spécifiées pour les besoins de cette norme. Il est donc recommandé de concevoir un essai bien adapté à l'application, dans toute la mesure du possible.

### 6.3.6 Période de fonctionnement

Le but de cette procédure est d'essayer l'analyseur ou le détecteur dans les conditions les plus défavorables, de sorte qu'elle remplace une vérification complète de l'erreur de fonctionnement. Cette procédure est, cependant, à l'étude. Le problème de fond est le choix d'une solution d'essai appropriée: la présence de quantités variables de substances contaminantes (graisse, protéines, bactéries, algues, etc., qui sont l'histoire de l'exposition passée de l'électrode, dans beaucoup de solutions auxquelles cette norme est applicable), a un effet notable sur la période de fonctionnement. C'est pourquoi l'essai doit faire l'objet d'un accord entre le constructeur et l'utilisateur.

NOTE – Il convient que l'intervalle de temps adopté pour la période de fonctionnement soit choisi dans la même liste que la stabilité.

### 6.3.7 Effet de la température de l'échantillon

Ce paramètre est important, mais difficile à quantifier sur la base de considérations théoriques. Il convient de procéder aux essais dans les conditions de référence.

### 6.3.8 Effet de la pression de l'échantillon

Pour les électrodes de référence à jonction à écoulement, une pression légèrement positive par rapport à la pression du flux doit être maintenue, afin d'assurer un bon écoulement à la jonction et de prévenir la diffusion de l'échantillon à contre-courant dans l'électrode de référence.

## 6.4 Procédure d'essai des unités électroniques

### 6.4.1 Taux de réjection en mode commun (TRMC)

La tension maximale nominale de mode commun ( $V_c$ ) est appliquée à l'unité électronique, et la lecture de sortie est notée. Une tension d'entrée ( $V_i$ ) est ensuite appliquée à l'unité à l'aide d'un simulateur, avec une valeur telle que la lecture de sortie résultante soit égale à celle notée préalablement.

Alternatively, the test may be performed by manual data entry, but this is less desirable.

This test is to be performed in the absence of external influences.

The test is repeated three times and the average of the readings is reported.

NOTE – For the purposes of this standard, spikes caused by the influence of external electromagnetic fields or by supply mains spikes, are considered as due to changes in influence quantities and are therefore ignored in the determination of output fluctuation.

### 6.3.5 *Delay time ( $T_{10}$ ), rise (fall) time ( $T_r$ , $T_f$ ), 90% time ( $T_{90}$ )*

These properties are defined in IEC 746-1 and are usually a function of the particular application rather than the instrument and thus may not be fully specified for the purposes of this standard. Therefore, it is advisable to design the test in line with the application in so far as possible.

### 6.3.6 *Operating period*

The purpose of this procedure is to test the analyzer or sensor unit under worst case conditions thus substituting for complete verification of operating error. However, the test procedure is under consideration. The basic problem is to determine an appropriate test solution since the presence of varying amounts of contaminating substances (grease, proteins, bacteria, algae, etc. which are previous sample exposure history of the electrode in many of the typical solutions for which this standard applies) has a substantial effect on the operating period. For this reason, the test should be agreed upon between manufacturer and user.

NOTE – The time interval for operating period should be chosen from the same list as that used for stability.

### 6.3.7 *Effect of sample temperature*

This is an important parameter, but very difficult to quantify as a result of theoretical considerations. Tests shall be performed under reference conditions.

### 6.3.8 *Effect of sample pressure*

For flowing junction reference electrodes, a pressure slightly positive to the stream pressure shall be maintained to allow good junction flow rate and prevent back diffusion of sample in the reference electrode.

## 6.4 *Test procedure for electronic units*

### 6.4.1 *Common mode rejection ratio (CMRR)*

The maximum rated common mode input voltage ( $V_c$ ) is applied to the electronic unit and the output readings noted. Then, using a simulator, an input voltage  $V_i$  is applied to the unit, of such value that the resulting output reading equals that value previously noted.

Le TRMC est calculé par la formule:

$$\text{TRMC} = 20 \log V_c / V_i$$

## 6.5 Procédure d'essai des électrodes

### 6.5.1 Résistance des électrodes de référence

Plonger l'électrode en essai et un fil de platine ou d'argent dans une solution de KCl à 3,5 mol l<sup>-1</sup>. Appliquer une tension alternative de 5 V au plus, avec une fréquence de 50 Hz ou plus et mesurer le courant qui parcourt le circuit. La résistance d'électrode peut être obtenue par la relation:

$$R = E_{\text{moyen}} / I_{\text{moyen}}$$

où

$E_{\text{moyen}}$  est la valeur efficace de la tension alternative appliquée;

$I_{\text{moyen}}$  est la valeur efficace du courant alternatif mesuré.

NOTE – L'utilisation d'appareils commerciaux de mesure de conductivité, ou d'appareils appropriés de mesure de la résistance, peut aussi être recommandée, à condition qu'ils appliquent au circuit externe une tension alternative.

### 6.5.2 Débit de l'électrolyte de l'électrode de référence

Le constructeur et l'utilisateur peuvent se mettre d'accord sur la méthode d'essai choisie. Deux méthodes appropriées sont données en 6.5.2.1 et 6.5.2.2.

La seconde méthode est particulièrement utile pour l'essai simultané de plusieurs électrodes. Des débits de moins de 1 ml par jour sont mesurés par la première méthode. Pour des débits plus élevés, on peut employer la deuxième méthode.

La première méthode requiert un voltmètre à haute impédance, permettant de lire 1 mV, ou moins.

La pression différentielle et la température doivent être constantes pour les deux méthodes, et notées avec les résultats.

6.5.2.1 L'électrode est remplie avec une solution à 3,5 mol l<sup>-1</sup> KCl et placée dans un becher contenant un volume connu d'eau distillée ou doublement désionisée (environ 20 ml), avec une électrode sensible aux chlorures.

Laisser la paire d'électrodes en place pendant 72 h ou plus, puis lire le potentiel en volts, et calculer le débit comme suit. Déterminer la concentration par lecture d'une courbe d'étalonnage préalablement préparée. Le débit  $Q$ , en unité de débit par heure, est calculé par

$$Q = c V / c' t$$

où

$c$  est la concentration en chlorure dans le becher, en mol l<sup>-1</sup>,

$V$  est le volume d'eau dans le becher, en litres

$c'$  est la concentration en chlorure dans l'électrode de référence, en mol l<sup>-1</sup>,

$t$  est le temps de l'essai, en heures.

The CMRR is calculated according to:

$$\text{CMRR} = 20 \log V_c / V_i$$

## 6.5 Test procedures for electrodes

### 6.5.1 Resistance of reference electrodes

Place the electrode to be tested and a platinum or silver wire in 3.5 mol l<sup>-1</sup> or saturated KCl solution. Apply an alternating voltage of up to 5 V with a frequency of 50 Hz or more and measure the current through the circuit. The electrode resistance can be obtained by:

$$R = E_{\text{mean}} / I_{\text{mean}}$$

where

$E_{\text{mean}}$  is the r.m.s. potential of the applied alternating voltage;

$I_{\text{mean}}$  is the r.m.s. or measured alternating current.

NOTE – The use of commercially available conductivity meters or appropriate resistance meters can also be recommended provided that they apply an alternating voltage to the external circuit.

### 6.5.2 Flow rate of reference electrode electrolyte

The test method may be selected by agreement between the manufacturer and the user. Two suitable methods are given in 6.5.2.1 and 6.5.2.2.

The second method is particularly useful where several electrodes are to be tested simultaneously. Flow rates of less than 1 ml per day are measured by the first method. For higher rates, the second method may be used.

The first method requires the use of high impedance voltmeter with a readability of 1 mV or less.

Differential pressure and temperature shall be constant for both methods and reported with results.

6.5.2.1 The electrode is filled with 3.5 mol l<sup>-1</sup> KCl and placed in a beaker with a known volume of distilled or doubly deionized water (approximately 20 ml) with a chloride sensitive electrode.

The electrode pair shall stand for 72 h or more after which read the potential in volts and solve for flow rate as follows. Determine the concentration by reading from previously prepared calibration curves. The flow rate, Q, flow per hour, is then calculated from:

$$Q = cV / c' t$$

where:

$c$  is the final chloride concentration, in mol l<sup>-1</sup>;

$V$  is the volume of water in beaker, in litres;

$c'$  is the chloride concentration in the reference electrode in mol l<sup>-1</sup>;

$t$  is the test time, in hours.

6.5.2.2 L'électrode est remplie de KCl au niveau préconisé et la jonction liquide est immergée dans l'eau pendant 72 h ou plus. L'électrode est ensuite remplie pour restaurer le niveau préconisé avec la solution de KCl, et le débit est calculé par:

$$Q = V / t$$

où

$V$  est le volume de la solution de KCl pour compléter le niveau, en litres;

$t$  est la durée de l'essai, en heures.

### 6.5.3 Effets de la résistance d'isolement

Bien que ce paramètre ne soit pas aussi critique que dans la mesure du pH, l'impédance de source d'une électrode de pH étant beaucoup plus élevée que celle d'une électrode de POR, il convient d'avoir soin de minimiser les pertes de résistance d'isolement; pertes qui résulteraient du choix de matériaux de construction de faible résistance pour les corps d'électrode, ou les porte-électrodes, ou qui seraient dues à de la condensation sur les électrodes, les câbles, et les porte-électrodes. Il est recommandé d'éliminer la condensation par chauffage modéré et dissipation.

6.5.2.2 The electrode is filled with KCl solution to rated level and the liquid junction is immersed in water for 72 h or more. Then the electrode is refilled to rated level again with KCl and the flow rate is calculated from:

$$Q = V / t$$

where:

$V$  is the volume of KCl solution for refill, in litres;

$t$  is the test time, in hours.

### 6.5.3 *Insulation resistance effects*

Although not as critical to the measurement as in pH measurement, because the source impedance of pH electrode is much higher than that of an ORP electrode, care should be taken to minimize loss of insulation resistance due to the choice of low resistance materials of construction for electrode bodies or electrode holders and due to condensation on the electrodes, cables and electrode holders. Removal of condensation by moderate heating and dissipation are recommended.

---

## Annexe A (informative)

### Vérification des caractéristiques de l'analyseur

Pour vérifier les caractéristiques d'un analyseur, on peut utiliser les solutions d'essai dont la composition suit. Les potentiels redox sont donnés à une température de 25 °C par rapport à l'électrode normale à hydrogène, utilisée comme référence (en tant que zéro conventionnel de l'échelle des potentiels électrochimiques, désignée ici par NHE). Pour une utilisation avec des électrodes de référence plus courantes, telles que les couples argent/chlorure d'argent ou mercure/chlorure mercurieux («calomel»), soustraire des valeurs de potentiel du tableau ci-dessous, le potentiel de l'électrode de référence à utiliser par rapport à l'électrode normale à hydrogène (voir annexe B).

Système	Valeur du pH	E (NHE)	Références
1) Tampon tétraoxalate de potassium ( $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 12,59 g/l) saturé en quinhydrone	1,65	+ 602,1 mV	[4], [5]*
2) Solution d'acide chlorhydrique 0,01 M (0,3646 g/l) + chlorure de potassium 0,09 M (0,7456 g/l)	2,07	+ 583,1 mV	[6], [7], [8], [9], [10]
3) Tampon phtalate acide de potassium ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_3$ , 10,21 g/l) saturé en quinhydrone	4,01	+ 462,5 mV	[4], [5]
4) Solution de phosphate monoacide disodique ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 6,21 g/l) + phosphate diacide monosodique ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 3,59 g/l) en solution saturée en quinhydrone	7,00	+ 285,6 mV	[5], [11]
5) Solution ferricyanure de potassium ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 4,11 g/l) + ferrocyanure de potassium ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , 5,28 g/l) + phosphate diacide de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 1,8 g/l) + phosphate acide disodique ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 3,4 g/l) en solution	7,00	+ 427 mV	[12], [13]
* Les chiffres entre crochets se rapportent à la bibliographie (annexe C).			

NOTE – Il est bon que la solution de pH 7,0 saturée en quinhydrone soit préparée peu avant l'utilisation, en raison de la possibilité d'une dégradation oxydante de la quinhydrone lors du stockage à ce pH.

## Annex A (informative)

### Verification of the functions of the analyzer

To check the function of an analyzer, one may employ the following test solutions. The redox potentials are quoted at a temperature of 25 °C versus the standard ("normal") hydrogen electrode (constituting the conventional zero of the electrode potential scale, here denoted as NHE) as a reference electrode. For use with more common reference electrodes such as the silver/silver chloride or the mercury/mercurous chloride ("calomel") systems, one should subtract the potential of the reference electrode to be used relative to the standard hydrogen electrode from the potentials herein tabulated (see annex B).

System	pH value	<i>E</i> (NHE)	References
1) Quinhydrone-saturated potassium tetraoxalate ( $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 12,59 g/l) buffer	1,65	+ 602,1 mV	[4], [5]*
2) 0,01 M hydrochloric acid (0,3646 g/l) + 0,09 M potassium chloride (0,7456 g/l) quinhydrone-saturated solution	2,07	+ 583,1 mV	[6], [7], [8], [9], [10]
3) Quinhydrone-saturated potassium hydrogen phthalate ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_3$ , 10,21 g/l) buffer	4,01	+ 462,5 mV	[4], [5]
4) Quinhydrone-saturated sodium dihydrogen phosphate ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 6,21 g/l) + disodium hydrogen phosphate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 3,59 g/l) solution	7,00	+ 285,6 mV	[5], [11]
5) Potassium ferricyanide ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 4,11 g/l) + potassium ferrocyanide ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , 5,28 g/l) + potassium dihydrogen phosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 1,8 g/l) + disodium hydrogen phosphate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 3,4 g/l) solution	7,00	+ 427 mV	[12], [13]
* The figures in square brackets refer to the bibliography (annex C).			

NOTE – The pH 7,0 quinhydrone-saturated solution should be freshly prepared before use because of the possibility of the oxidative degradation of the quinhydrone during storage at this pH.

**Annexe B**  
(informative)

**Tableau des systèmes d'électrodes de référence**

Les potentiels opérationnels des systèmes de référence mercure/chlorure mercurieux («calomel»), argent/chlorure d'argent et amalgame de thallium/chlorure thalleux («Thalamide®») sont donnés ci-dessous sous forme de tableau, pour diverses températures et pour différentes compositions de la solution de remplissage interne. Tous les potentiels indiqués ci-dessous ont pour référence l'électrode normale à hydrogène (échelle NHE), et sont exprimés en millivolts. Il faut rappeler que ces potentiels incluent la contribution de jonction liquide (références [14], [15]).

---

\* Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la présente norme internationale et ne signifie nullement que la CEI approuve ou recommande l'emploi du produit ainsi désigné.

## Annex B (informative)

### Operational potentials of electrode systems

The operational potentials of the silver/silver chloride, mercury/mercurous chloride ("calomel"), and thallium amalgam/thallic chloride (Thalamid<sup>®\*</sup>) reference electrode systems are tabulated below for various temperatures and for different internal filling solutions compositions. All potentials quoted are referred to the standard ("normal") hydrogen electrode (NHE) and are expressed in millivolts. It must be reminded that these potentials are inclusive of the liquid junction contribution (references [14], [15]).

---

\* This information is given for the convenience of users of this International Standard and does not constitute an endorsement by IEC of this product.

Température °C	$E_{\text{calomel}} \text{ (NHE)}$					$E_{\text{chlorure d'argent}} \text{ (NHE)}$					$E_{\text{Thalamide}} \text{ (NHE)}$
	0,1 M KCl	1 M KCl	3 M KCl	3,5 M KCl	saturé en KCl	0,1 M KCl	1 M KCl	3 M KCl	3,5 M KCl	saturé en KCl	saturé en KCl
0	336,2	286,8	260,2	255,7	254,3	295,8	246,4	219,8	215,2	213,9	- 565,2
15	336,2	285,5	258,6	253,9	251,1	294,0	243,3	216,4	211,7	208,9	- 568,7
20	335,9	284,4	256,9	252,1	247,7	292,0	240,5	213,0	208,2	204,0	- 572,7
25	335,6	283,0	254,9	250,3	244,4	289,9	237,3	209,2	204,6	198,9	- 576,7
30	335,1	281,5	253,0	248,3	241,1	287,7	234,1	205,6	200,9	193,9	- 580,6
35	334,4	280,0	250,9	246,1	237,7	285,4	231,0	201,9	197,1	188,7	- 584,6
38	334,0	279,0	249,6	244,8	237,5	284,0	229,1	199,7	194,9	185,7	- 587,2
40	333,5	278,2	248,7	243,9	234,2	282,8	227,6	198,1	193,3	183,5	- 588,9
Références	[14] [15]	[14]	[15]	[15] [16]	[14] [15]	[14] [16]	[14] [16]	[15] [16]	[17]	[17]	[18] [19]
NOTE – Pour les concentrations de KCl indiquées ci-dessus, $M = \text{mol/l}$ à 20 °C [14].											

Temperature °C	$E_{\text{calomel}}$ (NHE)					$E_{\text{silver chloride}}$ (NHE)					$E_{\text{Thalamid}}$ (NHE)
	0,1 M KCl	1 M KCl	3 M KCl	3,5 M KCl	sat. KCl	0,1 M KCl	1 M KCl	3 M KCl	3,5 M KCl	sat. KCl	sat. KCl
0	336,2	286,8	260,2	255,7	254,3	295,8	246,4	219,8	215,2	213,9	- 565,2
15	336,2	285,5	258,6	253,9	251,1	294,0	243,3	216,4	211,7	208,9	- 568,7
20	335,9	284,4	256,9	252,1	247,7	292,0	240,5	213,0	208,2	204,0	- 572,7
25	335,6	283,0	254,9	250,3	244,4	289,9	237,3	209,2	204,6	198,9	- 576,7
30	335,1	281,5	253,0	248,3	241,1	287,7	234,1	205,6	200,9	193,9	- 580,6
35	334,4	280,0	250,9	246,1	237,7	285,4	231,0	201,9	197,1	188,7	- 584,6
38	334,0	279,0	249,6	244,8	237,5	284,0	229,1	199,7	194,9	185,7	- 587,2
40	333,5	278,2	248,7	243,9	234,2	282,8	227,6	198,1	193,3	183,5	- 588,9
References	[14] [15]	[14]	[15]	[15] [16]	[14] [15]	[14] [16]	[14] [16]	[15] [16]	[17]	[17]	[18] [19]
NOTE - For the KCl concentrations quoted above, $M = \text{mol/l}$ at 20 °C [14].											

**Annexe C / Annex C**  
(informative)

**Bibliographie / Bibliography**

- [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] Ref. [4], p. 311.
  - [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] Ref. [8], p. 53
  - [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] Ref. [5], pp. 160-161.
  - [15] Ref. [6], p. 337.
  - [16] J. Douradier & H. Château, *Compte rendu Acad. Sci.*, 237, p. 711 (1953).
  - [17] Ref. [6], p. 336.
  - [18] Ref. [6], p. 336.
  - [19] F.G.K. Backe, *J. Electroanal. Chem.* 33, p. 135 (1971).
-

LICENSED TO MECON Limited. - RANCHI/BANGALORE  
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

---

**ICS 19.080 ; 71.040.40**

---