

# 去极化法测定氧化还原电位 (Eh)

方建安

(中科院南京土壤研究所技术服务中心)

## 一 概述

氧化还原电位 (Eh) 作为介质 (包括土壤、天然水、培养基等) 环境条件的一个综合性指标, 已沿用很久, 它表征介质氧化性或还原性的相对程度。长期以来氧化还原电位是采用铂电极直接测定法 (二电极法)。即将铂电极和参比电极直接插入介质中来测定。但在测定弱平衡体系 (poising) 时, 由于铂电极并非绝对惰性, 其表面可形成氧化膜或吸附其它物质。影响各氧化还原电对在铂电极上的电子交换速率, 因此平衡电位的建立极为缓慢, 在有的介质中需经几小时 甚至一、二天。通常用直接电位法平衡 2 分钟 (一般采用的读数时间) 与平衡 1 小时, 测出的电位值差数可以很不相同, 一般差 20-40mV。在有机质分解旺盛的情况下, 甚至达 100mV 以上。如果充分考虑了铂电极的表面性质和电极电位建立的动力学过程, 对复杂的介质, 采用了去极化法测定氧化还原电位。可以在较短时间内得到较为精确的结果, 用去极化法测得的平衡 Eh 值, 与直接电位法平衡 48 小时后测得的稳定 Eh 值, 差数一般小于 10mV。所以去极化法能缩短测定时间, 并有较高的测定精度。然而在分析过程中, 操作紧张, 数学处理繁重。但我们研制和生产的 FJA-02 型氧化还原电 (Eh) 去极化法自动测定仪, **全部自动进行控制、测量、数据处理、绘制极化曲线和测定结果存盘等。提高测定精度和工作效率, 减轻了劳动强度。**为测定 Eh 提供一种新仪器。

## 二 测量原理

将铂电极接到极化电压的正端 (极化电压为 600 或 750mV), 以银-氯化银电极作为辅助电极, 接到电源的负端, 阳极极化 10 秒以上 (自由选择)。接着切断极化电源, 进行去极, 时间在 20 秒以上 (视极化曲线而定), 在去极化后监测铂电极的电位 (对甘汞电极), 对于大多数的测试样品, 电极电位 E (毫伏) 和去极化时间的对数  $\log t$  间存在直线关系。以相同的方法进行阴极极化和随后的去极化和监测电位。阳极去极化曲线与阴极去极化曲线的延长线的交点相当于平衡电位。二条曲线的方程为:

$$E_{\text{阳}} = a_1 + b_1 \log t_{\text{阳}}$$

$$E_{\text{阴}} = a_2 + b_2 \log t_{\text{阴}}$$

求解此二直线方程可得到平衡电位公式

$$E = (a_2 b_1 - a_1 b_2) / (b_1 - b_2)$$

平衡电位加上该温度下参比电极的电位值, 即可求出 Eh 值。

## 三 Eh 去极化法的自动测定

常用的直接电位法为二电极测系统 (铂电极与饱和甘汞电极), 全自动 Eh 去极化法测定仪为四电极系统 (铂电极、饱和甘汞电极、银-氯化银电极和温度传感器)。FJA-02 型氧化还原电 (Eh) 去极化法自动测定仪, 由一个小型硬件部件、电极系统、PC 机 (或手提机) 和应用软件组成。它可以做 Eh 的单个测量, 也可以进行循环数据采集; 可以在室内应用, 也可以在野外应用。FJA-02 型氧化还原电 (Eh) 去极化法自动测定仪的功能是全自动控制、测量和数据处理, 具体为:

1 自动控制极化时间。2 自动控制去极化时间。3 自动采集数据。4 自动更换极性。5 甘汞电极电位自动温度补偿。6 自动进行数据处理。7 并自动绘制曲线和自动将结果存盘。

## 四 测定结果

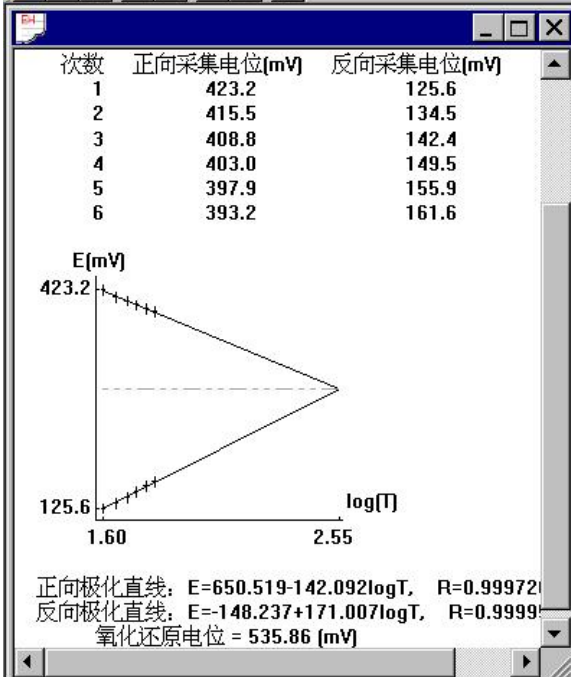
在测定前, 首先在菜单中设置参数, 如测试人姓名、单次或循环、电位平衡采集或瞬时采集、极化时间、去极化时间、采集数据点数与间隔时间等。然后输入样品号就可进行自动测量。

次数	1	2	3	4	5	6	7	平均值 E	标准差 S	变异系数 CV(%)
结果	538.3	535.4	538.1	537.8	536.1	534.4	538.4	536.93	1.599	0.298
温度	15.00	14.97	14.96	14.91	14.84	14.84	14.83	14.91	0.507	3.4

从上表可以看到, 去极化法测量 Eh, 重现性好, 误差在 10mV 以内。

去极化法氧化还原电位测量软件 -

文件(F) 功能(U) 显示(V) 窗口(W) 帮助(H)



样品号	采集次数	电位(mV)	温度(度)
1	1	559	15.23
2	1	536.7	15.11
3	1	539.4	15.05
3	2	538.3	15
3	3	535.4	14.97
3	4	538.1	14.96
3	5	537.8	14.91
3	6	536.1	14.84
3	7	534.4	14.84
3	8	538.4	14.83
3	9	535.9	14.8
3	10	536.7	14.75
3	11	539.1	14.69
3	12	535.6	14.67
3	13	539.2	14.65
3	14	537.5	14.62
3	15	536.8	14.61
3	16	535.9	14.54

中科院南京土壤研究所技术服务中心

测量结束 数字

开始 资源管理器... 去极化法氧...

En 18:25