



## 关于氧化还原电位 (ORP、Eh) 去极化测定法的二十个问题 方建安

(中科院南京土壤研究所技术服务中心, 南京传滴仪器设备有限公司)

经常有人打电话或网上发 Email 于我, 询问有关氧化还原电位 (ORP) 测定, 特别是 ORP 去极化测定法的有关问题, 为此把问题与答复集中成文, 供大家参考和讨论。

### 一 氧化还原电位是指什么?

氧化还原电位, 简称 ORP (是英文 Oxidation-Reduction Potential 的缩写) 或 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。

### 二 氧化还原电位的传统测定方法是什么?

长期以来氧化还原电位是采用铂电极直接测定法。即将铂电极和参比电极直接插入介质中来测定。ORP 电极是一种可以在其敏感层表面进行电子吸收或释放的电极, 该敏感层是一种惰性金属, 通常是用铂和金来制作。参比电极是饱和甘汞电极或银/氯化银电极。

### 三 氧化还原电位的传统测定法有什么特点?

氧化还原电位的传统测定法十分简单, 它由 ORP 复合电极和 mV 计组成。但达到平衡电位值的时间较长, 特别在测定弱平衡体系时, 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, 而且测定误差甚大, 通常 40-100mV。因此通常在 ORP 测定中人为规定一个读数时间, 如 5 分钟, 或者 10 分钟, 或者 30 分钟-----等。在发表文章或上报数据时, 必须标识读数时间。

### 四 用什么方法可以得到相对精确的测定结果?

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, 如果采用了去极化法测定氧化还原电位, 可以在较短时间 2 分钟内得到较为精确的结果, 这个结果相当于传统测定方法平衡 48 小时的电位, 通常两者小于 10mV 或更好。

### 五 什么是氧化还原电位去极化法测定法?

将极化电压调节到 600-750mV, 以银-氯化银电极作为辅助电极, 铂电极接到电源的正端, 阳极极化 (极化时间 5-15 秒中自由选择), 接着切断极化电源 (去极化时间在 20 秒以上自由选择), 去极化时监测铂电极的电位 (对甘汞电极)。电极电位 E (毫伏) 和去极化时间的对数 logt 之间存在直线关系。以相同的方法进行阴极极化和随后的去极化监测。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:

$$E_{\text{阳}} = a_1 + b_1 \log t$$

$$E_{\text{阴}} = a_2 + b_2 \log t$$

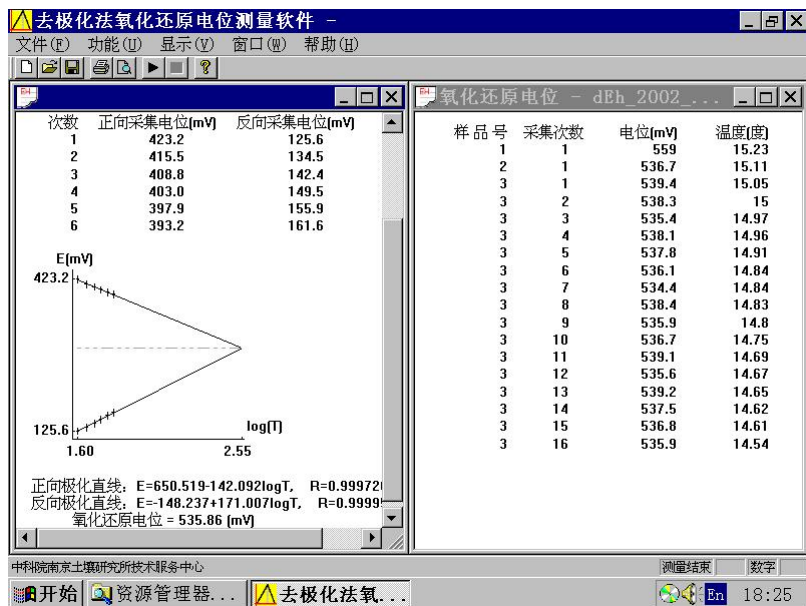
求解此二直线方程可得到平衡电位公式  $E = (a_2 b_1 - a_1 b_2) / (b_1 - b_2)$

平衡电位加上该温度下参比电极的电位值, 即可求出 ORP 值。

将有关两条去极化曲线的数据输入计算机, 即可自动算出土壤的 ORP 值。这种方法如果用手工测定, 不但过程操作紧张, 测定误差大, 而且数学处理繁重。

### 六 现在有这种 ORP 去极化法自动测定仪器吗?

这种方法是中国科学院南京土壤研究所电化专家于天仁院士和刘志光教授的研究成果, 在上世纪八十年代在《土壤》和英国《J.Siol Sci.》杂志发表了多篇有关文章。后与方建安教授合作, 利用 PC-1500 袖珍计算机研制成 ORP 去极化法自动测定仪 (详见方建安、刘志光 分析仪器, 1987, (1), 23.)。在以后的年代里, 先后研制成氧化还原



去极化法半自动测定仪、FJA-16型氧化还原去极化法自动测定仪(独立使用)、FJA-02型氧化还原去极化法自动测定仪(与PC机或笔记本电脑联用)、FJA-3型氧化还原去极化法自动测定仪(与PC机或笔记本电脑联用,集成度高)、FJA-4型氧化还原去极化法自动测定仪(可独立使用,也可与PC机或笔记本电脑联用,集成度更高)。

目前南京传滴仪器设备有限公司有FJA-3和FJA-4氧化还原去极化法自动测定仪供应,其他型号均不再生产。

## 七 ORP 测定能有很高的精度吗?

这个问题不能用一句话简单概括的。不同的测试条件,测定结果可以相差很多。

如果在清洁的水中,铂电极的表面又很新鲜,采用去极化法测定,重现性可以在1mV以内;但如果测定对象复杂,铂电极表面不干净,用传统的方法测定时,测定误差甚大,通常40-100mV。

在自然界的水体中,存在着多种变价的离子和溶解氧,当一些工业污水排入水中,水中含有大量的离子和有机物质,由于离子间性质不同,在水体中发生氧化还原反应并趋于平衡,因此在自然界的水体中不是单一的氧化还原系统,而是一个氧化还原的混合系统。测量电极所反映的也是一个混合电位,它具有很大的试验性误差。另外,溶液的pH值也对ORP值有影响。因此,在实际测量过程中强调溶液的绝对电位是没有意义的。我们可以说溶液的ORP值在某一数值点附近表示了溶液的一种还原或氧化状态,或表示了溶液的某种性质(如卫生程度等),但这个数值会有较大的不同,你无法对它作出定量的确定,这和pH测试中的准确度是两个概念。

## 八 铂电极表面的性质与处理

铂电极它是一种惰性电极,但并非是绝对的,其表面可形成氧化膜(如PtO和PtO<sub>2</sub>等)或吸附其它物质(如吸附氢分子和氧分子,有些有机物质和无机物质),在含硫化物和亚铁离子的还原介质中,这些离子能吸附在电极表面,使电极‘中毒’,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,这是影响测定精度的关键因素(传统方法较去极化法对表面的要求高一些),因此对铂电极表面的处理与保护是很重要的一件事。

ORP测量电极(铂或金),其表面应该是光亮的,粗糙的或受污染的表面会影响电极的电位(mV)。可用以下方法清洗活化。

(1)、对无机物污染,可将电极浸入0.1mol/L稀盐酸中30分钟,用纯水清洗,再浸入浸泡液中浸泡6小时后使用。

(2)、对有机油污和油膜污染,可用洗涤剂清洗铂或金表面后用纯水清洗,再浸入浸泡液中浸泡6小时后使用。

(3)、铂金表面污染严重形成氧化膜,可用牙膏对铂或金表面进行抛光(重要的是在抛光时,应避免产生细痕),然后用纯水清洗,再浸入浸泡液中浸泡6小时后使用。

## 九 铂电极的浸泡液如何配置?

ORP(pH)浸泡液的正确配制方法:取pH4.00缓冲剂(250mL)包,溶于250mL纯水中,再加入56克分析纯KCl,适当加热,搅拌至完全溶解即成。

## 十 新的铂电极使用前是否要进行脱膜处理?

新的铂电极在使用前要不要进行表面处理,最好正确处理一下为好,因为铂电极是在高温下加工面成的,铂电极表面可能会生成一些氧化膜,影响测量结果。

方法是将铂电极浸入洗涤剂中10分钟左右,用水洗净,接着将铂电极浸入0.2mol/L HCl-0.1mol/L NaCl溶液中,加热至微沸,再加入少量固体Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(0.2g/100ml)继续加热30分钟。也可以不加热,但浸泡的时间要长。然后洗净放入ORP浸泡液中待用。

## 十一 ORP 测定时要不要 ORP 标准溶液校正?

ORP计使用时无需标定,直接使用即可。只有对ORP电极的品质或测试结果有疑问时,可用ORP标准溶液检查电极电位,以判断ORP电极或仪器的好坏。严格要求时,新的铂电极都要用ORP标准溶液检查电极电位。

ORP标准溶液的配制:

(1)在小烧杯中倒入50ml pH4.01的标准缓冲溶液,加入适量的靛氨醌试剂并搅拌,使溶解至饱和。ORP标准溶液配制后不能长期使用(一般当天使用)。

ORP标准溶液的数值与Ag-AgCl参比电极的氯化钾浓度有关。3.3mol/L KCl溶液的ORP标准溶液的值为25℃时为256±2mV,不同温度下的标准电位值,查表得到。

(2)另一种标准溶液是含0.0033mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>和0.0033mol/L K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>的



0.1 mol/L KCl 溶液。在 25℃ 时此溶液的标准电位为  $430 \pm 2$  mV。铂电极在该溶液中与饱和甘汞电极组成电池的电动势为  $186 \pm 2$  mV。

上述标准电位值是在仪器、参比电极电位与液界电位符合要求、pH 值不变的前提下得到的。

## 十二 去极化法仪器中的温度自动补偿的涵义是什么？

温度的变化也会影响 ORP 的测定值，在常温下铂电极表面电位的温度系数是很小的，因此 ORP 计一般都没有温度补偿功能。FJA 系列 ORP 去极化自动测定仪中的温度自动补偿是指根据温度测定值，自动查表，得出该温度下饱和甘汞电极的电位值，参与 ORP 值的计算。

## 十三 ORP 去极化法测定的结果与传统仪器测定的结果可比吗？

答案是肯定的。

前面已经讲过 ORP 去极化法测定的结果相当于传统测定方法平衡 48 小时的电位，通常两者之间小于 10mV 或更好。ORP 去极化法测定的结果只需要 2-3 分钟就能出结果，如果与传统方法 2-3 分钟读得的结果相比，那相差很大。

只有在测定标准溶液时，能在很短的时间内相比。

## 十四 如可选择 ORP 去极化法的极化、去极化、和数据点与采集间隔时间？

使用者在用 ORP 去极化测定仪测定体系中 ORP 时，极化时间、去极化时间、和数据采集间隔时间三个参数是可以修改的，目的是在不同的测定体系中修改上述参数达到测定时间最短，结果满意。

(1) 极化时间 当一个正电压或负电压加到铂电极上，随着发生电解过程，电极表面附近氧化性物质与还原性物质的浓度发生变化，这将引起电极电位偏离平衡电位。极化时间较长可以加大电位的变化幅度，但极化时间太长，可能使铂电极表发生变化，测定结果就不正确了，通常建议在 5-15 秒之间选择为好。

(2) 去极化时间 当切断外加电源时，由于介质的氧化还原物质的去极化作用，电极电位渐渐恢复到原来值，完全去极化时二根去极化曲线相交点就是平衡电位。

去极化时间短，数据点落在曲线部分，数据点差值大，由于采用二次拟合相关性还好；去极化时间长，数据点落在直线部分，数据点差值小，读数误差大。所以在测定满意的情况下去极化时间选择小一些，通常建议在 20-30 秒中选择。

(3) 数据点与采集间隔时间 数据点通常在 5-10 秒中选择。数据点多曲线拟合精度高，但测定时间就长了。采集时间间隔长，二点之间读数大，精度高，同样测定时间就长了。通常建议在 5-10 秒内选择。

## 十五 饱和甘汞电极与 Ag-AgCl 电极能否互换？

这两种电极不能互换。因为仪器定义饱和甘汞电极为测量的参比电极，Ag-AgCl 电极为辅助电极，如果互换测量结果就有差错。另外，饱和甘汞电极不能作为辅助电极，因为极化后它的电位恢复很慢。

## 十六 能不能插入较深的水下测量？

四种电极的长度通常为十多厘米，如果要插入 1 米多深水中测量时，必须把这四种电极组合在 PVC 或 PPR 管中，在组合中必须将电极与管子之间密封好，同时加长电极引线，不要接错。

## 十七 ORP 测试主要应用在那些场合？

### (1) 工业污水处理

使用于水处理上的氧化还原系统，主要是铬酸的还原与氰化物的氧化。废水中如果添加二硫化钠或二氧化硫可使六价的铬离子变成三价的铬子。若添加氯或次氯酸钠可用来氧化氰化物，随后是氯化氰的水解，形成氰酸盐。这种化学反应过程叫氧化还原反应系统。氧化还原电位就是电子活性的测量，这与测量氢离子活性的办法很相似。

### (2) 水的消毒与应用

(3) 氧化还原电极能衡量对游泳池水、矿泉水及自来水的消毒效果。因为水中大肠菌的杀菌效果受到氧化还原电位影响，所以氧化还原电位是水质的可靠指标。如果池水和矿泉水中的氧化还原电位值等于或高于 650mV，则表示其中的含菌量是可以接受的。

### (4) 观察土壤中 ORP 的动态变化等

例如水稻土灌水种稻以后，土壤的氧化还原状况发生了剧烈的变化。有一种水稻土从耕作层看，灌水前一般维持在 450-650mV。灌水后 ORP 迅速下降，到了有机质旺盛分解期 ORP 下降到负 200mV 至 100mV，施用多量新鲜绿肥时，甚至可降到负 300mV。以后又回升，一般维持在 0-200mV。水稻收获前，土壤落干，ORP 又回升到 450 mV 以上（摘自于天仁等著，水稻土的物理化学）。

### (4) 其他领域的应用

海洋勘探、生物工程、环境保护、酿酒工业等国民经济各部门都得到了广泛的应用。

## 十八 固体介质能用电极法来测定 ORP 吗？

能不能用于固态介质的测定的条件是能不能将电极插入和电子有没有通道，铂电极建立电位。因此，它适用于液体或含有水分的固体（如土壤等）。因为在这种体系中电子能自由的交换，在氧化还原反应中，还原剂失去电子，而氧化剂得到电子。这两种物质共同存在时被称为氧化还原体系。因此只要满足这个条件的均能测定，否则不能测定。

对于测量干土时，必须加入无氧去离子水（通氮气赶氧气）后才能测定。

### **十九 ORP 的取样测定与原位测定的结果会相同吗？**

ORP 的取样测定与原位测定的结果不会完全相同甚至较大的差异，原位测定的结果反映了实际情况，而取样测定由于结构、水分、pH、温度等变化，ORP 的测定结果发生偏差，而且相隔的时间越长，结果偏差越大。为了减小取样测量带来的后果，取样时必须采取措施，并及时测定。

### **二十 ORP 去极化法测定仪器能进行原位监测吗？**

现有的 FJA-3 型和 FJA-4 型氧化还原去极化法自动测定仪是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 ORP 的单个测量，也可以进行循环数据采集，进行原位监测，并且自动以文本格式存入计算机硬盘，供用户调用。；可以在室内应用，也可以在野外应用。测定过程全部自动进行，能自动控制极化时间、自动控制去极化时间。自动采集数据、自动更换极性、甘汞电极电位自动温度补偿、自动进行数据处理、并自动绘制曲线和自动将结果自动存盘。

中科院南京土壤研究所电化学专家刘志光教授对本文提出宝贵的意见，在此深表感谢！

### **参 考 文 献**

- (1) Liu,Z.G.and Yu,T.r.(1984) J.Siol Sci.,35: 469。
- (2) 于天仁等著，水稻土的物理化学 科学出版社。1983 年（英文版 1985 年）。
- (3) 方建安、刘志光 分析仪器，1987，(1)，23。
- (4) 方建安、夏权编著 电化学分析仪器，东南大学出版社，1992 年。