

去极化方法测定海水的氧化还原电位初探

王爱军, 石超英

(国家海洋标准计量中心 天津 300112)

摘 要:采用去极化法测量氧化还原标准溶液——醌氢醌标准溶液,初步探讨了去极化法测定氧化还原电位的准确度,结果发现运用去极化方法测定氧化还原电位是一种快速、准确的方法,相对传统方法而言,具有测量时间短、测量精度高、数据重现性好的优点。进一步开展去极化方法测定海水氧化还原电位,为海洋氧化还原电位的快速测量提供依据。

关键词:氧化还原电位;去极化方法;醌氢醌标准溶液;海水

中图分类号:P734.3*3 文献标识码:B 文章编号:1003-2029(2010)02-0120-03

氧化还原电位(Oxidation Reduction Potential, ORP)作为介质(土壤、天然水体、培养基等)环境条件的一个综合性指标,已经沿用很久。长期以来,氧化还原电位常采用两电极法测定,即用铂电极为测量电极,饱和甘汞电极(或银—氯化银电极)作为参比电极,与介质组成原电池,用 pH 计测定铂电极相对于甘汞电极的氧化还原电位。

但在测定弱平衡体系时,如海水是极为复杂的弱氧化还原体系,由于铂电极并非绝对惰性,其表面可形成氧化膜或吸附其他物质,影响氧化还原电对在铂电极上的电子交换速率,因此建立平衡电位极为缓慢,测量误差较大且测量重现性较差。然而在海洋现场调查、监测及氧化还原电位传感器的计量、校准过程中,测定氧化还原电位需快速、准确。因此,为统一量值,更科学地为海水氧化还原电位传感器的计量检定工作提供依据,我们开展了用去极化法测定海水氧化还原电位的研究。

1 去极化法测量 ORP 原理

将极化电压调节到 600~750 mV,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 s),接着切断极化电源(去极化时间在 20 s 以上),去极化时监测铂电极的电位(相对甘汞电极)。对于大多数的样品,电极电位 $E(\text{mV})$ 和去极化时间的对数 $\log t$ 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^[1]。

两条曲线的方程为:

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

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

求解此二直线方程可得到平衡电位公式:

$$E=(a_2b_1-a_1b_2)/(b_1-b_2)$$

平衡电位加上该温度下饱和甘汞电极的电位值,既可求出 E 值。

2 去极化法测定 ORP 装置

2.1 仪器设备

- (1) FJA—4 型氧化还原去极化法自动测定仪,电位测量范围 0~1999 mV;
- (2) 铂电极;
- (3) 银—氯化银参比电极;
- (4) 饱和甘汞电极;
- (5) 计算机。

2.2 化学试剂^[2]

2.2.1 邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液(pH=4.00, 25℃)

溶解 10.12 g 邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)于蒸馏水或去离子水中,用容量瓶稀释至 1 000 ml(配制溶液用的蒸馏水应预先煮沸 15~30 min,以除去溶解的二氧化碳)。

2.2.2 磷酸盐缓冲溶液(pH=6.86, 25℃)

溶解 3.39 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 3.55 g 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)于蒸馏水或去离子水中,用容量瓶稀释至 1 000 ml。

2.2.3 硼砂缓冲溶液(pH=9.18, 25℃)

溶解 3.80 g 硼砂于蒸馏水或去离子水中,用容量瓶稀释至 1 000 ml。

2.2.4 醌氢醌溶液

称少许醌氢醌分别加入 1 000 ml pH=4.00, pH=6.86, pH=9.18 的缓冲溶液中,混匀。注意应有部分固体醌氢醌存在,以保证醌氢醌溶液的饱和状态。当天配制当天使用。

2.2.5 测量装置图及实验操作说明

去极化方法测量 ORP 的装置如图 1 所示。其中铂电极

为工作电极,大面积的银—氯化银电极为极化时的辅助电极,饱和甘汞电极为测量去极化过程的参比电极。所加的极化电压直接由可调的稳压电源供给,电压的大小由 600~800Ω 的电位器调节。FJA—4 型氧化还原去极化法自动测定

仪用来自动测量去极化过程中电极电位的变化,也用来控制所加极化电压、极化时间、去极化时间及极性变化的开关^[1,4]。

2.2.6 实验条件及数据处理

(1) 实验条件:将测试瓶置于恒温水槽中,控制测量温

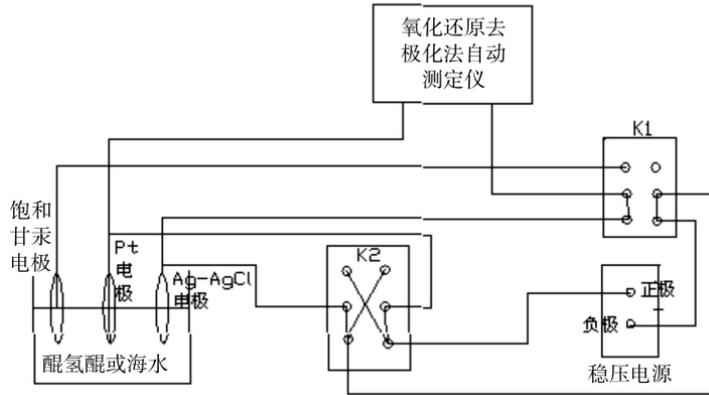


图 1 去极化方法测量 ORP 的装置图

度在 25℃。

(2) 根据 FJA—4 型氧化还原去极化自动测定仪的操作说明选择极化电压(±600 mV)、极化时间(7 s)、去极化时间(15 s)、采集数据的时间间隔(2 s)、个数(6 个)等,测定每一个醌氢醌标准溶液 ORP(E_0 , 准确至 0.1 mV)及温度(准确至 0.1 ℃)值,记录测量 ORP 值(E_0 值);

(3) 依据精密 pH 计测得醌氢醌标准溶液的 pH 值,按醌氢醌氧化还原电位查表法^[4]分别计算出各标准溶液的标准 ORP 值;

(4) 按下式分别计算测得 E_0 与相应查表值 E_0 标之差 ΔE_0 ,其中最大差值 $\Delta E_{0\max}$ 即为装置 ORP 测量的最大允许误差。

$$\Delta E_0 = E_0 - E_{0\text{标}}$$

(5) 利用多参数水质仪分别测量两类海水的温度(T),盐度(S)、pH、溶解氧(DO),然后利用该装置测量 25℃ 时海水的 ORP 值,并记录 ORP 数据。

3 结果与讨论

3.1 测量示值误差

选择醌氢醌溶液作为 ORP 标准溶液是因为醌氢醌标准溶液在不同温度、不同 pH 值下具有范围较广的电位值。由于醌氢醌溶液的 ORP 值采用其实际 pH 及温度值计算得出^[3],因此先测定醌氢醌溶液的 pH 值和温度计算出标准 ORP,该值与运用去极化方法测定醌氢醌溶液 ORP 值比较,得到去极化法测定 ORP 的最大允许误差。

实验期间,温度在 25℃ 左右波动。由表 1 看出,ORP 值随 pH 值的不同而不同,因此测定醌氢醌溶液时必须测定 pH 值,是由于大量氧化还原反应中都有氢离子参加,从而强烈

地影响着溶液的 ORP 值^[5]。去极化法测定醌氢醌溶液误差最小为 -1.4 mV,最大为 -3.5 mV,说明醌氢醌溶液的标准电位测量误差在 ±4 mV 范围之内,也可以说去极化法测定 ORP 的最大允许误差为 ±4 mV。

ORP 常规流动测量方法^[3]虽然简单,但是建立平衡电位极为缓慢,一般需经几小时甚至一、二天,在记录数据时需标示读数时间,故导致 ORP 数据缺少可比性。虽然 ORP 值的大小仅仅表明了该水体处于氧化状态还是还原状态,因此在测量海水这种复杂多变的溶液时,ORP 值的准确度远远没有测量系统中测量速度和相对变化量重要,本文所用去极化法测 ORP 的方法与常规流动法测量相比,具有测量速度快、重现性较好、结果较为精确。虽然目前我们所做实验有限,不足以说明该方法的实际水平,但得出了初步结果:去极化法测定 ORP 较常规流动法具有优势。

表 1 去极化法测量醌氢醌标准溶液 ORP 的误差

pH	平均温度 (℃)	E ₀ 测定值 (mV)	E ₀ 标准值 (mV)	误差 (mV)
pH=4.06	26.1	213.7	215.1	-1.4
pH=6.95	24.5	42.7	45.0	-2.3
pH=9.20	24.5	-91.3	-87.8	-3.5

当用去极化方法测量醌氢醌标准溶液的 ORP 时,发现 ORP 数据有波动,误差较大。原因主要是由于 ORP 测量所用的铂电极并非绝对的惰性,其表面可能形成氧化膜或者吸附其他物质,影响氧化还原电对在铂电极上的交换速率。由于铂电极表面性质影响着测定结果的准确性,因此建议每次测量前对铂电极进行处理。一般是用 1:1 的硝酸处理。将铂电

极置于 1:1 硝酸溶液中, 缓缓加热至近沸, 保持近沸状态 5 min 后放置冷却。将铂电极取出用蒸馏水冲洗, 在浸入 ORP 浸泡液中浸泡 6 h 后使用^[4]。

3.2 测量海水 ORP

海水 ORP 测定时, 铂电极所测电位是一种混合电位, 是由若干个氧化还原电对共同作用的结果, 反映的是综合海水体系的氧化还原能力。在海水中电极表面有多个氧化还原过程同时发生, 如 O_2/OH^- 、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 、 S/HS^- 等, 除 O_2/OH^- 之外的其他氧化还原过程都很弱, 对 ORP 的影响较小。因此在 O_2/OH^- 氧化还原反应中, 影响其测量的因素除了 Pt 电极表面的性质外, 主要还有海水的 pH、DO、T、S 等^[6]。

由于开放水体中溶解氧含量随温度、大气压而变化, 为了确保海水 ORP 测量值具有可比性, 因此选择的是陈放 1 a 之久的大洋海水, 消除 pH、DO 变化带来的影响。为了考察海水盐度对 ORP 值的影响, 因此本文选择了低盐和高盐海水进行实验, 用多参数水质仪测量两类海水的 T、pH、DO、S 如表 2 所示。

表 2 去极化法测量海水的 ORP 实验中所用海水的理化参数

海水序号	T	pH	DO (%)	S
1	26.4	7.72	71.6	14
2	26.3	7.86	66.1	34

实验过程中, 利用恒温水槽控制实验温度在 25 °C, 不同盐度下海水 ORP 值如表 3 所示。由表 3 可以看出, 在相同的

表 3 去极化法测定海水的氧化还原电位数据 (以 25 °C 为例)

海水盐度	E _o 测定值 (mV)	E _o 测定值 (mV)	E _o 测定值 (mV)	平均值 (mV)
14	515.1	516.6	517.0	516.2
34	517.8	519.2	517.2	518.1

试验条件下, 盐度 14 的海水, ORP 平均值为 516.2 mV, 盐度 34 的海水, ORP 平均值为 518.1 mV, 相比盐度 14 的海水, ORP 值略大 1.9 mV, 该差值在去极化法测定 ORP 的误差范围之内。可见盐度对海水的 ORP 值有影响, 不过影响甚微。GRA 统计分析^[7]认为海水 ORP 的影响关系从大到小依次为: T、pH、DO、盐度; 而盐度是通过影响 DO 的含量和碳酸盐缓冲体系间接地影响海水的 ORP 值, 因此影响甚微。

4 结论

(1) 本文开展了去极化法测定醌氢醌标准溶液, 发现去极化方法测定氧化还原电位是可行的, 可以较大地提高测量速度及测量结果的准确度、精密度。相对传统方法而言, 能更快地建立氧化还原平衡。测量结果精度较高, 数据重现性好, 误差较传统方法小。

(2) 海水是一弱平衡体系, 该装置实现了海水 ORP 的快速测量, 节约了测量时间, 数据重现性较好, 25 °C 时海水氧化还原电位值大约在 516 mV 左右。

(3) 在相同条件下, 海水盐度对海水 ORP 值有些微影响, 尚需要大量实验研究 T、pH、DO 等对 ORP 带来的影响, 完善海水 ORP 测量系统。

参考文献:

- [1] 刘志光. 土壤氧化还原电位的去极化测定法及其应用[J]. 土壤, 1983(5): 198-200.
- [2] 氧化还原电位的测定(电位测定法)[S]. SL 94-1994, 1995-05-01.
- [3] 王爱军等. 海水 ORP 常规流动测量装置计量特性初探[J]. 海洋技术, 2007, 26(2): 78-83.
- [4] 李宽良. 天然水氧化还原电位(Eh)的概念机 Eh-pH 测法研究[J]. 水文地质工程地质, 1981(5): 60-63.
- [5] 唐晓, 王佳等. 海水 ORP 的影响因素[J]. 装备环境工程, 2004, 8: 37-39.
- [6] LIU Xueqing, WANG Jia et al. Grey relational analysis on the relation between marine environmental factors and oxidation-reduction potential[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2009(3): 583-586.

Primary Study on the Seawater ORP by Depolarization Curve Method

WANG Ai-jun, SHI Chao-ying

(National Center of Ocean Standard and Metrology, Tianjin 300112, China)

Abstract: The oxidation reduction potential (ORP) of seawater is an important parameter to measure the seawater electrochemistry characteristics. Based on the experiments, it is primarily studied on the error of the depolarization curve method using in quinhydrone. The results showed that the error is only ± 5 mV, which indicated that the depolarization curve method can reduce the measurement time besides having a higher determination precision. Furthermore, improved depolarization curve method for ORP of seawater measurement will provide rapid measurement of seawater ORP.

Key words: ORP; depolarization curve method; quinhydrone standard solutions; seawater