

土壤氧化还原电位的去极化测定法及其应用

刘 志 光

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤氧化还原电位作为土壤环境条件的一个综合性指标已沿用很久,它表征土壤氧化性或还原性的相对程度。有关早期的测定方法,Starkey和Wight曾进行过评论^[1]。但用铂电极直接测定土壤氧化还原电位时存在着一系列问题^[2,3,4]。其中最为突出的是,平衡电位的建立极为缓慢,有时需经过几小时甚至一两天。这主要是由于铂电极并不是真正的惰性电极,电极表面的氧化物膜或吸附的其他物质都影响到电子传递的速度^[5,6]。因此通常采用的固定时间为1—2分钟读数的办法不能测得土壤的真实电位值,而只能得到一个勉强相对比较的结果,其精度和重现性都较差。

近年来,我们进一步改进了去极化法^[7],得到了较为满意的结果^[8]。现将该法介绍如下。

一、方法原理

在铂电极上加正或负的电位后,随着电解的进行,电极附近的氧化还原物质的浓度将发生变化(极化),使电极电位偏离平衡电位。当外加电压中断后,电极表面有去极化作用发生,使电极电位渐趋于平衡电位。当电极完全去极化时,阳极去极化曲线与阴极去极化曲线应该相交,其交点相当于平衡电位值。

对于大多数土壤,由于去极化剂的浓度很低,在10分钟内去极化作用不能够进行完全。但当对许多去极化曲线进行数学处理时,发现如果以 E (毫伏)代表电极电位, t (秒)代表去极化的时间,则在3—10分钟的时间内有一直线关系: $E = a + b \log t$ 。阳极去极化和阴极去极化的两直线的延长线相交于一点,相当于平衡电位,即土壤的氧化还原电位。此点可由作图法或计算法求得。

二、测量装置

根据图1的装置测量土壤的去极化作用。图中Pt电极为工作电极,大面积的Ag-AgCl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,在野外时可并联一节1号电池为电源。电压的大小由

600—800欧姆的电位器调节。电位仪用来测量去极化过程中电极电位的变化,也用来测量所加极化电压的大小。 K_1 为极化电压的换向开关, K_2 为极化或去极化的转换开关。

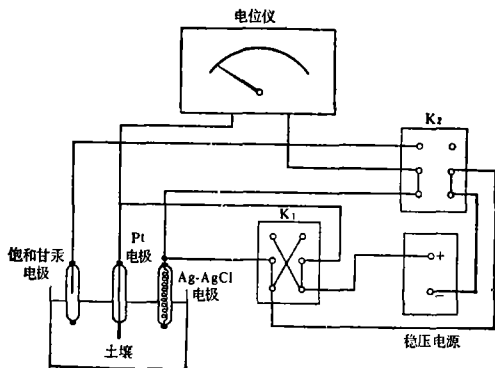


图1 测量装置

三、测定方法

1. 极化条件的确定 试验结果表明,极化电压(400—800毫伏)愈高,极化时间(5—60秒)愈长,极化次数(1—3次)愈多,则去极化所需的时间愈长,即达到平衡电位所需的时间愈长。考虑到土壤的 E_h 变异范围,一般采用 ± 600 毫伏进行一次极化,极化时间为5或15秒。

2. 去极化曲线和 E_h 值的测定 中断极化后,记录3—10分钟内电极电位的变化(如每半分钟记一次),记下的次数不少于8次,以供作图和计算用。

(1) 作图法:将测得的电极电位值加上该温度时的甘汞电极的电位值,即为对标准氢电极而言的电极电位值(E),然后以 E (毫伏)对 $\log t$ (秒)作图,可得一条直线。使阳极去极化曲线和阴极去极化曲线的延长线相交,其交点即相当于 E_h 值。

① 刘志光:弱平衡(poising)体系中氧化还原电位(E_h)的测定。中国化学会、中国金属学会,电分析化学学术会议论文集,下册,366—369页,1981。

(2) 计算法: 根据不同时间(t)的相应E(毫伏)值、借助于电子计算机(器)求得 $E_{\text{阳}} = a_1 + b_1 \log t_{\text{阳}}$ 和 $E_{\text{阴}} = a_2 + b_2 \log t_{\text{阴}}$ 两个直线方程式。将其中的 a_1, b_1, a_2 和 b_2 值代入解此二直线方程式而得的公式 $E_h = \frac{a_2 b_1 - a_1 b_2}{b_1 - b_2}$ 即可求出 E_h 值。

3. 测定实例 将电极先与土壤接触,按图1接好导线,电源暂不接通,将电源电压调至电位仪指示为+600毫伏,拨动K₁使其正极与土壤中的铂电极接通,极化5或15秒钟,拨动K₂使铂电极与饱和甘汞电极接通,记录10分钟内电极电位的变化。然后拨动K₁使负极与铂电极接通,极化5或15秒钟,同样记录去极化过程中电极电位的变化。

例如根据上述操作得到的电极电位换算成E(毫伏)值的结果为:

(t秒)	log t	$E_{\text{阳}}$	$E_{\text{阴}}$
180	2.26	203	40
250	2.40	183	61
300	2.48	179	68
355	2.55	176	73
400	2.60	172	79
480	2.68	165	86
560	2.75	160	90
600	2.78	154	94

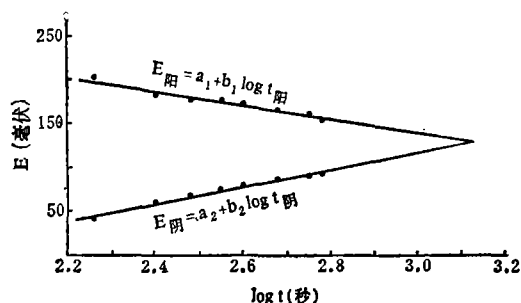


图2 作图法求 E_h 值

用E对logt作图(图2),两直线的交点即相当于 E_h 值,为129毫伏。也可以用计算法,得 $a_1 = 388.65$, $b_1 = -83.81$, $a_2 = -176.12$, $b_2 = 97.61$, 代入

$E_h = \frac{a_2 b_1 - a_1 b_2}{b_1 - b_2} = 127.75$ 毫伏,两个方法得到的结果一致。

四、应用

我们将去极化法测得的 E_h 值与实测的平衡 E_h 值进行了比较。从表1的结果可见,对于不同氧化还原状况的各种样品(土壤、淤泥、污水和湖水等),用去极

化法测得的 E_h 值与实测的平衡 E_h 值(铂电极与样品平衡48小时后的稳定读数,经换算成 E_h 值)的差数一般小于10毫伏,其中一般还原状况时的差数较小。在野外对自然土壤或水稻田直接测定时,也得到类似的结果。因此,可以认为去极化法能获得较高的精度和重现性,并能缩短测定时间。

表1 用去极化法测定的 E_h 与实测值的比较

氧化还原状况	样品	E_h (毫伏)		
		实测值(A)	去极化法(B)	(A)-(B)
强还原	8号土	-123	-112	-11
	32号土	-85	-79	-6
	4号土	-42	-35	-7
	18号土	-20	-11	-9
	1号淤泥	-73	-63	-10
	1号污水	-114	-103	-11
还原	11号土	5	0	5
	26号土	136	129	7
	24号土	172	177	-5
	2号淤泥	3	-2	5
	2号污水	11	8	3
	1号湖水	44	40	4
氧化	12号土	380	372	8
	31号土	448	437	11
	27号土	554	550	4
	30号土	615	624	-9
	29号土	640	632	8
	2号淤泥	532	540	-8

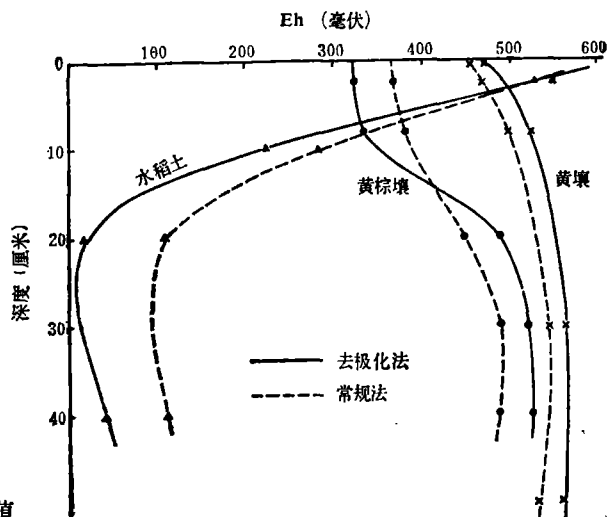


图3 土壤 E_h 的剖面分布
(水稻土,云南;黄棕壤,江苏;黄壤,贵州)

图3示二种自然土壤和一种水稻土的Eh的剖面分布。图中虚线为电极与土壤平衡2分钟测得的Eh值,实线为用去极化法测得的Eh值。可见前者由于平衡时间不够,不能真实地反映土壤的氧化还原状况。当联系到土壤中某些养分的有效性或有毒物质浓度的临界Eh时,要求有一定的精度[9]。用去极化法测得的Eh值作为土壤环境条件的一个综合性指标,可以较可靠地用于土壤发生分类以及土壤肥力状况的研究中去。

参考文献

- [1] Starkey, R. L. and Wight, K. M., Anaerobic corrosion of iron in soil, Amer. Gas Assoc., 1945.
- [2] 于天仁等编, 土壤的电化学性质及其研究法 第十一章, 科学出版社, 1965.
- [3] Ponnamperuma, F. N. (刘志光译), 渍水土壤的化学。土壤农化参考资料, 第3期, 1—35页,

1977.

- [4] 山根一郎・佐藤和夫, たん水土壤のEh測定法に关する二三の問題。日土肥, 39:535—542, 1968.
- [5] Bohn, H. L., Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 32: 211—215, 1968.
- [6] Bohn, H. L., Soil Sci., 112:39—45, 1971.
- [7] 于天仁、李松华, 水稻土中氧化还原过程的研究 (1) 影响氧化还原电位的条件。土壤学报, 5: 97—110, 1957.
- [8] Lin Zhi-guang, Determination of redox potential[Eh] by depolarizing curve method. in "Proc. Symp. Paddy Soil", pp258—261, Science Press, Beijing, 1981.
- [9] 于天仁、刘志光, 水稻土中的氧化还原过程及其与水稻生长的关系。土壤学报, 12:380—389, 1964.

新书消息

离子选择性电极测量仪器

方建安 周国祥等 编著

江苏科学技术出版社 1984年1月

16开 20万字 估价1.10元

本书是国内第一本系统介绍离子选择性电极测量仪器的书籍。主要介绍电极对测量仪器的基本要求; 离子选择性电极测量仪器基本电路的原理、设计和制作中的一些问题; 国内具有代表性的离子选择性电极测量仪器; 离子选择性电极的测定技术、仪器的校验方法和维修; 离子选择性电极电位滴定法的原理、目前常见电位滴定仪的种类与优缺点、自动电位滴定仪中的主要部件、各种自动电位滴定仪器的原理和结构。

本书可供有关仪器的设计、制造和维修者, 以及科研、教育、医药卫生、工农业生产、国民经济其他部门中该仪器的使用者参考、应用。

需要购买者, 请速与南京市江苏科学技术出版社邮购部联系。