

F-HZ-DZ-TR-0028

土壤—氧化还原电位的测定—电位法

1 范围

本方法适用于土壤氧化还原电位的测定。

2 原理

土壤的成土过程，特别是水稻土的形成与氧化还原条件直接有关。在还原条件下有机氮矿化可使铵态氮积累和硝态氮消失，并使土壤磷的有效性提高。测定土壤的氧化还原电位，有助于了解土壤的通气、还原程度。测定氧化还原电位的常用方法是铂电极直接测定法，方法是基于铂电极本身难以腐蚀、溶解，可作为一种电子导体。当铂电极与介质（土壤、水）接触时，土壤或水中的可溶性氧化剂或还原剂，将从铂电极上接受电子或给予电子，直至铂电极上建立起一个平衡电位，即该体系的氧化还原电位。由于单个电极电位是无法测得的，故须与另一个电极电位固定的参比电极（饱和甘汞电极）构成电池，用电位计测量电池电动势，然后计算出铂电极上建立的平衡电位，即氧化还原电位 Eh 值。

3 试剂

3.1 酸性重铬酸钾洗液：称取 50g 重铬酸钾，加入 100mL 水，加热溶解，冷却后在搅拌下慢慢加入 900 mL 硫酸（ $\rho 1.84\text{g/mL}$ ）。

3.2 脱膜溶液：量取 8.5mL 盐酸（ $\rho 1.19\text{g/mL}$ ）置于 400mL 水中，再加入 2.92g 氯化钠，溶解后加水稀释至 500mL。

3.3 氧化还原标准缓冲溶液：在 30mL pH 4.01 缓冲溶液中，加入少量氢醌固体粉末，使溶液中有不溶的固体存在。

3.4 缓冲溶液（pH 4.01）：称取 10.21g 在 105℃烘过的苯二甲酸氢钾（ $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ），精确至 0.01g，用水溶解后，加水稀释至 1000mL。

3.5 饱和氯化钾溶液：称取 35g 氯化钾，溶于 100mL 水中。

3.6 亚硫酸钠。

4 仪器

4.1 电位计（毫伏计）或 pH 计（离子计）。

4.2 电极架，可将电极固定在架子上，并可上下移动。

4.3 铂电极，将直径为 0.5mm~1mm、长为 10mm~13mm 的铂丝，封接在一根内径为 3mm~4mm、长为 10cm~15cm、热膨胀系数接近于铂的玻璃管的一端，并露出 5mm~10mm。铂电极用前要检查铂丝与玻璃管封接处有无裂缝，并用脱膜溶液作表面处理。

4.4 饱和甘汞电极。

4.5 温度计

注 1：铂电极表面处理方法：将铂电极浸入 25mL 脱膜溶液中，加热至微沸，加入少量亚硫酸钠（100mL 溶液中加 0.2g 左右），继续保温并维持溶液体积不变约 30min，冷却后，电极用水洗净。如在室温下进行，则需浸泡半天以上，中间还要加同量的亚硫酸钠 2 次~3 次。脏的或用久的铂电极在作脱膜处理前，最好先用酸性重铬酸钾洗液浸泡 30min。表面处理完毕后，铂电极还需在氧化还原标准缓冲溶液中检验电极电位是否准确，可将铂电极和甘汞电极插入氧化还原标准缓冲溶液中，测定其组成的电池的电动势，由下式计算出该温度（t）时的 pH 值：

$$\text{pH} = \frac{455 - 0.09(t - 25) - E}{59.1 + 0.2(t - 25)}$$

。实测电动势 E（mV）后计算的 pH 值与该温度下缓冲溶液的 pH 值（见下表所列）之差

应小于 0.04pH。如差值过大，铂电极须用脱膜溶液再处理一次，并重新检验。

苯二甲酸氢钾缓冲溶液在不同温度时的 pH 值

温度 (°C)	pH	温度 (°C)	pH
0	4.003	30	4.015
15	3.999	35	4.024
10	3.998	38	4.030
15	3.999	40	4.035
20	4.002	45	4.047
25	4.008	50	4.060

注 2: 饱和甘汞电极在多次测定后, 除将饱和甘汞电极前端擦干净外, 最好再在氯化钾饱和溶液中浸泡一下, 以恢复盐桥液接状态。如用于测定某些污染土壤 (如含大量硫化物), 应改用双液接盐桥, 在外套管内灌注氯化钾饱和溶液。

5 操作步骤

5.1 测定前, 先将电位计 (毫伏计) 或 pH 计 (离子计) 选择开关拨向 “mV” 档, 将铂电极接在正极位上, 饱和甘汞电极接在负极位上, 接通电源开关, 调节调零钮至零位, 关闭电源开关。

5.2 将两电极插入土壤中, 开启电源开关, 平衡 2min 或 10min 后, 记录正或负的电位值 (mV), 关闭电源开关。

5.3 为了换算和 pH 校正的需要, 还需同时测定温度和 pH 值 (pH 值的测定方法见 F-HZ-DZ-TR-0026 土壤 pH 值的测定—电位法)。

注 1: 在野外测定时, 可将两电极直接插入土中, 两者距离要尽量靠近。为抓紧时间, 一般平衡 2min 后读数, 但测定误差较大。在室内测定时, 应将平衡时间延长至 10min, 使之充分平衡, 5min 的电位值变动不超过 1mV。

注 2: 测点的重复次数要根据所要代表的范围和土壤均匀的程度而定, 一般重复测定 5 次。在进行重复测定时, 取出的铂电极要用水洗净, 再用滤纸吸干, 然后再作测定。在饱和甘汞电极移位时, 其前端盐桥 (指与土壤接触的前端砂芯) 处应洗干净, 并在氯化钾饱和溶液中稍加浸泡。

6 结果计算

6.1 当 mV 值为正值时按式 (1) 计算氧化还原电位, 当 mV 值为负值时按式 (2) 计算氧化还原电位:

$$Eh = Ee + Ed \cdots \cdots (1)$$

$$Eh = Ee - Ed \cdots \cdots (2)$$

式中:

Eh ——土壤氧化还原电位, mV;

Ee ——不同温度时饱和甘汞电极的标准电位值 (由表 1 查得), mV;

Ed ——测得的电位值, mV。

表 1 饱和甘汞电极在不同温度时的标准电位值

温度 (°C)	电位 (mV)	温度 (°C)	电位 (mV)
0	260	24	244
5	257	26	243
10	254	28	242
12	252	30	240
14	251	35	237
16	250	40	234
18	248	45	231
20	247	50	227
22	246		

6.2 由于在很多氧化还原反应中, 有 H^+ 参与, 因此一定的氧化还原体系的 Eh 值与 pH 值之间, 具有特定的相应变化关系。当在不同 pH 值时测得的土壤 Eh 值, 要换算成同一 pH 值时

的 Eh 值作比较时，必须根据因 pH 值改变而引起 Eh 值相应的变化进行校正，通常用 $\Delta Eh/\Delta pH$ 值作为校正因素。虽然此校正因素的实际数值，因体系种类和体系间相互作用的不同而有较大变化，但在一般的土壤肥力和水分条件下，土壤又不处于强烈的还原状况时，习惯以 pH 值每升高一个单位， Eh 值则降低 $60mV(30^{\circ}C)$ 作为校正因素，即 $\Delta Eh/\Delta pH=-60mV$ ，反之亦然。例如土壤 $pH=5$ 时，测得 $E_d=300mV$ ，换算成 $pH=7$ 时，土壤的 Eh 为 $300mV-(7-5) \times 60mV=180mV$ 。如不校正，必须注明测定时土壤的 pH 值。

7 允许差

试样进行多份平行测定，取其算术平均值，取整数。多份平行测定结果允许差为 $1mV$ 。

8 参考文献

- [1] 孙鸿烈，刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述. 北京：中国标准出版社. 1996，24.
- [2] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京：中国农业科技出版社. 1999，74.