

中华人民共和国行业标准

氧化还原电位的测定 (电位测定法)

SL 94—1994

Determination of oxidation-reduction potential (Electrometric method)

1 总则

1.1 主题内容

本标准规定了用电位法测定水体中的氧化还原电位。

1.2 适应范围

本方法适用于天然水的氧化还原电位测定。

2 方法原理

水体中氧化-还原作用通常用氧化-还原电位 (Eh) 来表示。将铂电极和参比电极插入水溶液中, 金属表面便会产生电子转移反应, 电极与溶液之间产生电位差, 电极反应达到平衡时相对于氢标准电极的电位差为氧化-还原电位。

3 仪器

3.1 电位计或通用酸度计: 精度 ± 0.1 mV。

3.2 铂电极。

3.3 饱和甘汞电极。

3.4 温度计: 精度 ± 0.5 °C。

3.5 容量瓶: 1000 mL。

3.6 常用实验设备。

4 试剂

4.1 邻苯二甲酸氢钾缓冲液 (pH=4.00, 25°C): 溶解 10.12 g 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 于水中, 稀释至 1000 mL。

4.2 磷酸盐缓冲液 (pH=6.86, 25°C): 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) 于水中, 稀释至 1000 mL。

4.3 氧化还原标准溶液: 以下二种标准溶液可任选一种。

4.3.1 硫酸亚铁铵—硫酸高铁铵溶液: 溶解 39.21 g 硫酸亚铁铵 [$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、48.22 g 硫酸高铁铵 [$\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] 和 56.2 mL 浓硫酸于水中, 稀释至 1000 mL, 贮于玻璃或聚乙烯瓶中。此溶液在 25°C 时的氧化还原电位为 +430 mV。

4.3.2 氢醌溶液: 称两份 10 g 氢醌分别加入 1000 mL pH 为 4.00 及 1000 mL pH 为 6.86 的缓冲液 (4.1)、(4.2) 中, 混匀。应有部分固体氢醌存在, 以保证氢醌溶液的饱和状态。所得两种缓冲溶液在不同温度下的电位见表 1。

表1 缓冲液在不同温度下的电位

缓冲液 pH 值	4.00			6.86		
温度 (°C)	20	25	35	20	25	30
电位 (mV)	223	218	213	47	41	34

4.4 硝酸溶液：1+1。

4.5 硫酸溶液：3% (V/V)。

5 步骤

5.1 铂电极的检验和净化：以铂电极为指示电极，连接仪器正极，以饱和甘汞电极为参比电极，连接仪器负极。插入具有固定电位的氧化还原标准液中，其电位值应与标准值相符（即硫酸亚铁铵—硫酸高铁铵标准液在 25°C 时为 +430 mV；pH 为 4.00 的氢醌溶液，25°C 时为 +218 mV），如实测结果与标准电位的差大于 ±5 mV，则铂电极需要净化。净化时，可选择下列方法：

5.1.1 用硝酸溶液（4.4）清洗：将电极置入硝酸溶液（4.4）中，缓缓加热至近沸，保持近沸状态 5 min 后放置冷却，并将铂电极取出用纯净水洗净。

5.1.2 将电极浸入硫酸溶液（4.5）中，饱和甘汞电极与 1.5V 干电池的阴极相接，电池阳极与铂电极相接，保持 5~8 min，取出用水洗净。

5.1.3 净化后电极重新用氧化还原标准溶液（4.3）检验，直至合格为止。用水洗净备用。

5.2 取洁净的 1000 mL 棕色广口瓶一个，用橡皮塞塞紧瓶口，其塞钻有 5 孔，分别插入铂电极、甘汞电极、温度计及 2 支玻璃管（1 支玻璃管供进水，1 支供出水用）。

5.3 将现场采集的水样放入塑料桶立即盖紧，桶盖开 2 小孔，其中一孔插入橡皮管，用虹吸法将水样不断送入测量用的广口瓶中，在水流动的情况下，按仪器使用规则，测量电位。

6 结果表示

$$E_A = E_o + E_r$$

式中： E_A ——相对于氢标准电极的水样氧化还原电位，mV；

E_o ——由铂电极-饱和甘汞电极测得的氧化还原电位，mV；

E_r —— t °C（测定时的水样温度）时饱和甘汞电极相对于氢标准电极的电位（mV），其值随温度变化而变化，在不同温度下饱和甘汞电极电位见表 2。

表2 不同温度下饱和甘汞电极的电极电位

温度 (°C)	电极电位 (mV)	温度 (°C)	电极电位 (mV)	温度 (°C)	电极电位 (mV)	温度 (°C)	电极电位 (mV)
0	+260.1	13	+251.6	26	+243.1	39	+234.7
1	+259.4	14	+251.0	27	+242.5	40	+234.0
2	+258.8	15	+250.3	28	+241.8	41	+233.4
3	+258.1	16	+249.7	29	+241.2	42	+232.7
4	+257.5	17	+249.0	30	+240.5	43	+232.1
5	+256.8	18	+248.3	31	+239.9	44	+231.4
6	+256.2	19	+247.7	32	+239.3	45	+230.8
7	+255.5	20	+247.1	33	+238.6	46	+230.1
8	+254.9	21	+246.4	34	+237.9	47	+229.5
9	+254.2	22	+245.8	35	+237.3	48	+228.8
10	+253.6	23	+245.1	36	+236.6	49	+228.3
11	+252.9	24	+244.5	37	+236.0	50	+227.5
12	+252.3	25	+243.8	38	+235.3		