

用 FJA-6 型 ORP 去极化法自动测定仪实现 去极化法测定 ORP 与自然平衡法测定 ORP 结果的比较

方建安（南京传滴仪器设备有限公司）2024/4/15

氧化还原电位（ORP）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。长期以来氧化还原电位是采用铂电极直接测定法。

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。但达到自然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的情性，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。

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 小时电位，通常两者小于 10mV 或更好。

这种方法是中国科学院南京土壤研究所电化学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，作者先后研制成多种型号的氧化还原去极化法自动测定仪、目前南京传滴仪器设备有限公司只有 FJA-6 氧化还原去极化法自动测定仪供应，其他型号均不再生产。

在有些用户发现 ORP 电极在标准溶液中，但由于与铂电极交换的电流密度很大，所以达到稳定的 ORP 值，所需的时间很短，而且去极化法测得的 ORP 值与通常的自然平衡法测得的值加上参比电极的电位之和，差异很小。

但在还原性体系或浓度很小的体系中，由于与铂电极交换的电流密度很小和溶解氧等影响，所以达到稳定的 ORP 值，所需的时间很长，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。

关于这二种方法测量结果比较的条件在上世纪八十年代在《土壤》和英国《J.Siol Sci.》杂志发表的文章已有数据给予证明。

在这里作者介绍用 FJA-6 型 ORP 去极化法自动测定仪实现去极化法测定 ORP 与自然平衡法测定 ORP 结果的比较。

1、在浸泡液的硅橡胶帽（也可以用其他密封容器，防止氧气进入和水分蒸发）中装入要检测的泥浆，然后将 CD-2A 型 ORP 复合电极插入装有泥浆中，电极插头插入仪器上相应的插座中，保持静止 10-20 分钟。

2、先进行去极化法测定四次，然后去了第一个测量结果，求另外三个结果的平均值，在 48 小时内不再做去极化法测定了。为什么去了第一个结果？主要通过第一次去极化测量后除去铂电极上吸附的氧分子和氢离子，第一个测量结果通常也偏大。

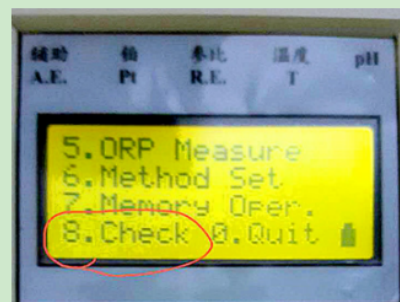
3、退到第一界面，按 1、ORP，再按 8、Check 就进行通常的自然平衡测量法，待读数稳定后，记下测量值。电极静放，过 48 小时再进行通常的自然平衡测量法测量一次记下测量值，进行比较。

4、二种方法的比较：48 小时的平衡电位值 E 加上根据测量时的温度查表得到的参比电极的电位与开始时用去极化法测得的 ORP 相比较，其差值小于 10 mV。

作者最近做了方面试验，供大家参考，结果如下：

2024/4/13 20°C

自然平衡法测得平衡电位 228mV 去极化法 ORP 值 489.3mV, 488.1mV 平均值为



488.7mV

ORP=228+208.2=436.2mV

二种方法之间差为 $\Delta Eh=488.7-436.2=52.5\text{mV}$ 。

2024/4/15 20°C

自然平衡法测得平衡电位 280 ,

ORP=280+208.2=488.2mV

二种方法之间差为 $\Delta Eh=488.7-488.2=0.5\text{mV}$ 。

为了直观地方便用户，不要去查文献就能直接看到相关内容，所以用附件的形式摘录相关内容介绍给各位。发明者：刘志光（土壤氧化还原电位去极化测定法及其应用）（土壤附件）

四、应 用

我们将去极化法测得的Eh值与实测的平衡Eh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Eh值与实测的平衡Eh值（铂电极与样品平衡48小时后的稳定读数，经换算成Eh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Eh与实测值的比较

氧化还原状况	样 品	Eh (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