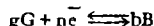


天然水氧化还原电位(Eh)的概念及Eh—pH测法研究

李 宽 良

一、关于天然水 Eh 的理论认识

Eh 值是溶液中居主导地位的氧化还原电对* 之间的电位差。根据溶液中的半电池反应:



在平衡条件下反应物与生成物的化学位相等,故可写出能斯特(Nernst)方程式:

$$Eh = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_G^\circ}{\alpha_B^\circ} = \frac{-\Delta Z^\circ}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_G^\circ}{\alpha_B^\circ}$$

将以上两式联合,得出:

推演的结果表明,溶液的 Eh 值与电子的化学位 (μ_e) 成正比,或者说与电子的化学位降低 ($-\mu_e$) 成正比,即

$$Eh = \frac{-\mu_e}{F}$$

我们知道,天然水中不存在自由电子的聚集。溶液中电子的存在形式表现为溶解物质的荷电状态——例如物质的还原态或氧化态。显然,还原态物质的溶液与其氧化态物质的溶液相比,前者的 Eh 值低 (μ_e 高) 而后者的 Eh 值高 (μ_e 低)。因此, Eh 值就成为溶液中物质的氧化还原状态的标志,反映着溶液的氧化还原性能。

如果把反应中出现电子的机率理解为溶液中的电子浓度 (α_e)。那么,按照物质化学位的定义写出电子的化学位 (μ_e) 与其浓度 (α_e) 的关系式:

$$\mu_e = \mu_e^\circ + RT \ln \alpha_e$$

代入到 Eh 与 μ_e 的关系式中:

不同波长进行对比实验。经多次试验证明,波长在 580 毫微米处光密度值最大 (见表 3)。

3. 放置时间实验:由于有机染料显色与放置时间长短有密切关系,经不同放置时间实验对比,其结果表明显色后放置二十分钟至三十分钟其光密度值极为接近,其中以二十分钟时光密度值最大。可见用此方法显色后放置二十分钟为好 (见表 4)。

4. 吡啶巴比土酸比色法与吡啶联苯胺比色法对比实验:为确认吡啶巴比土酸比色法的可靠性,现取相同水样分别用两种方法反复多次进行实验对比,分析结果如表 5:

$$Eh = \frac{-\mu_e}{F} = \frac{-\mu_e^\circ}{F} - \frac{RT}{F} \ln \alpha_e$$

结果表明,溶液的 Eh 值是电子浓度的量度,且与其大小成反比。

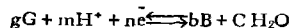
同样,由于溶液中并无自由电子的聚集,则所谓电子浓度实际上表现为溶液中物质的荷电状况。将上式代入到能斯特方程中得出:

$$\ln \alpha_e = \frac{1}{RT} \left(\frac{\Delta Z^\circ}{n} - \mu_e^\circ \right) + \frac{1}{n} \ln \frac{\alpha_B^\circ}{\alpha_G^\circ}$$

可见,溶液中的电子浓度取决于物质的还原态与其氧化态之活度比。

从上面可看出, Eh 值的大小决定于控制电位组分的荷电状况。 $\alpha_{氧化态}/\alpha_{还原态}$ 的比值越大, Eh 值就越高,反之, Eh 值便越低。在平衡状态下, Eh 值反映着溶液中所有组分的氧化还原性状,是溶液氧化还原能力的数量指标。

还应当强调指出,在测量 Eh 值的同时必须测定 pH 值。因为大量的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 Eh 值。如果把复杂的天然水溶液氧化还原体系简化为下列通式:



根据能斯特方程,可得出 Eh—pH 的一般关系式:

$$Eh = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_G^\circ \cdot \alpha_H^m}{\alpha_B^\circ \cdot \alpha_{H_2O}^c} = E^\circ$$

- 每个半反应中所包含的物质的氧化态及其还原态,称为氧化还原电对

从上表的对比实验结果证明,两种方法分析结果极其接近,从而说明吡啶巴比土酸比色法是完全可行的。

5. 从水样中回收氰化物实验:为进一步验证吡啶巴比土酸比色法的可靠性,在水样中定量加入氰标准溶液,然后用此法进行实际测定以检验其准确度。实验结果如表 6。

上表用吡啶巴比土酸比色法测定水中氰化物含量的回收率表明,此法可以满足精度要求。

讨论:

1. 经过以上各种实验和对比,可以认为吡啶巴比土酸比色法测定氰化物的方法是可行的。其特点是操作简便、能

达到和满足精度要求、不用溴水和联苯胺两种试剂,分析人员免受其害、所用试剂易购、极适用于成批化验分析。

2. 通过试剂浓度实验,氰胺 T 溶液在 0.4~1% 时对消光值无影响,但 1% 时加入后,样品微混,故认为 0.4% 为好。

显色剂中的巴比土酸溶液在 4~6% 时,溶液微混浊,2% 时,溶液清晰。我们选用 2% 的浓度。

3. 分析过程中,加入显色剂后的放置时间二十至三十分钟即稳定,但随氰化物含量增高其稳定性逐渐降低,故放置时间以二十分钟为好。

(1980年1月收到)

$$+ \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{\alpha_a^{\frac{m}{n}}}{\alpha_b^{\frac{m}{n}}} - \frac{2.303RT}{F} m \text{pH}$$

在 25℃ 条件下:

$$E_h = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\alpha_a^{\frac{m}{n}}}{\alpha_b^{\frac{m}{n}}} - 0.059 \frac{m}{n} \text{pH}, V$$

从上面的公式看出:

(1) E_h 与 pH 呈反向相关, 即 pH 值升高时 E_h 值就相应降低, pH 值降低时 E_h 值相应升高。

(2) pH 对 E_h 的影响程度, 取决于反应中 $\frac{m}{n}$ 的比值。

m 为参与反应的氢离子数, n 为参与反应的电子数。

(3) 当介质的 pH 值为固定时 (如缓冲性很强), pH 这项可并入到 E° 项中。这时公式变为能斯特方程的形式。

为了表示各种体系 E_h 与 pH 的关系, 可根据 E_h — pH 的一般关系式绘制出体系的 E_h — pH 曲线。这种曲线在实际工作中有重要的应用。

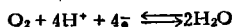
下面将写出一些主要的天然水 (主要是地下水) 类型的 E_h 方程式。这些关系式是根据溶液中属主导地位的氧化还原电对反应, 运用能斯特方程导出来的。对实际的水溶液进行热力学计算的结果表明: 处于平衡状态的溶液中, 任何氧化还原电对的 E_h 值是相等的。这是因为在趋向平衡的过程中, 通过氧化还原作用调节了不同氧化还原电对之间 E_h 值不相等的矛盾。而对于非平衡溶液来说, E_h 测值是当时正在反应的氧化还原电对的 E_h 值。在不同的反应阶段, 溶液的 E_h 值是不同的。这些方程式是:

(1) 与大气经常接触的水, 例如河水、某些潜水等。由于与大气处于平衡或者大致平衡状态, 水中的氧化还原活性组分 (例如 O_2 等) 处于一定值。溶液的 E_h 值主要受 pH 值的变化影响。于是水的 E_h 关系式可表示为:

$$E_h = \alpha - 0.059 \text{pH}, V, 25^{\circ}\text{C}$$

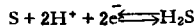
大量的测量结果表明, 此类与大气相平衡的水, α 变化于 0.90—1.05 范围。通常山区的河水 $\alpha = 0.90 \pm 0.05$, 一般的饮用水 $\alpha = 1.03 \pm 0.03$ 。

(2) 以溶解氧 (O_2) 为控制电位组分的地下水。溶液的电极反应为:



$$E_h = 1.23 - 0.059 \text{pH} + 0.0148 \lg p_{\text{O}_2}, V, 25^{\circ}\text{C}$$

(3) 对于含有明显的 H_2S 水溶液来说, 当电极反应为

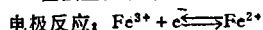


时, 则

$$E_h = 0.14 - 0.059 \text{pH} - 0.03 \lg p_{\text{H}_2\text{S}}, V, 25^{\circ}\text{C}$$

(4) 在某些情况下, 铁体系是溶液的控制电位组分。这时可根据不同的盐度条件确定出反应式和相应的 E_h 方程。

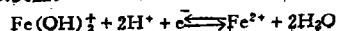
a. 在强盐性条件下



$$E_h = 0.77 + 0.059 \lg \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}, V, 25^{\circ}\text{C}$$

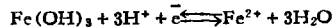
b. 当 pH 值稍高时

电极反应:



$$E_h = 1.19 - 0.118 \text{pH} + 0.059 \lg \frac{\alpha_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}, V, 25^{\circ}\text{C}$$

c. 在 $\text{pH} = 3$ — 5.5 的盐性条件下, 考虑到三价铁开始水解生成难溶的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体, 电极反应可写为:



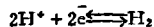
$$E_h = 1.06 - 0.177 \text{pH} - 0.059 \lg \alpha_{\text{Fe}^{2+}}, V, 25^{\circ}\text{C}$$

D. 在碱性条件下, 电极反应可写为 (据彼列尔曼):



$$E_h = 0.266 - 0.059 \text{pH}, V, 25^{\circ}\text{C}$$

(5) 对于富含有机物质的氧化还原体系来说, 氢化和去氢化作用是控制电位反应, 即



$$E_h = -0.059 \text{pH} - 0.03 \lg p_{\text{H}_2}, V, 25^{\circ}\text{C}$$

(6) 地下水的温度变化对 E_h 值的影响是明显的。这对于某些矿床 (例如铀矿床等) 的成因研究有重要意义。运用一系列热力学方程可导出各别体系的 E_h — T 关系式。

例如, 对于含氧 (O_2) 体系导出的关系式如下:

$$E_h(f_T) = 1.48 - T(8.47 \times 10^{-4} + 1.98 \times 10^{-4} \text{pH} - 4.96 \times 10^{-5} \lg p_{\text{O}_2}), V$$

从上式看出, 当温度升高时, E_h 值降低。

对于 H_2S — S 体系导出的关系式为:

$$E_h(f_T) = 0.206 - T(2.06 \times 10^{-4} + 1.98 \times 10^{-4} \text{pH} + 9.9 \times 10^{-6} \lg p_{\text{H}_2\text{S}}), V$$

同样指出, 温度升高时溶液的 E_h 值降低。

应当说明, 上面的两个关系式对中—低温热水溶液是适用的, 而在高温条件下误差较大。

二、 E_h — pH 测井仪

测井仪器由井下探测器、地表测视仪和电缆、绞车三部分组成。主要性能如下:

测量范围: $\text{mv} - 0 \pm 600$; $\text{pH} - 2 \sim 12$ 。

精度: $\text{mv} - \leq 2\%$; $\text{pH} - \leq 0.2 \text{pH}/3 \text{pH}$ 。

零点漂移: $\text{mv} - \leq 3 \text{mv}/2 \text{小时}$; $\text{pH} - \leq 0.1 \text{pH}/2 \text{小时}$ 。

被测溶液温度: $5 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。

已试验过的深井深度多在 300 米以内, 个别试验达 400 米。

探管外形尺寸: $\phi 53 \times 1110 \text{mm}$; 地面测视仪为一高输入阻抗毫伏计。

从取样法变为在钻孔内直接测量 pH 和 E_h , 必须解决下列主要技术问题:

(1) 必须保证参比电极在全淹没条件下, 盐桥溶液不被井水破坏, 并且保持正常的扩散渗流速度。为此, 改制了电极结构 (图 1)。

(2) 要求地面测视仪在长导线条件下, 准确测量玻璃电极的高阻信号。为此, 必须设计一放大器将高阻信号转换为低阻信号 (图 2)。

(3) 解决在测井条件下由于参比电极接地引起的干扰问题 (或称为“漏电”干扰)。

井下探测器的结构示如图 3。铂金电极的结构见图 4。

在方法试验中发现,电导测量对 Eh 测量有极化影响。故将电导测量与 Eh、pH 测量分离开来。看来,把电导与井温测量同时进行,变为 Eh—pH 和 T—T 双探管联合测井更好。

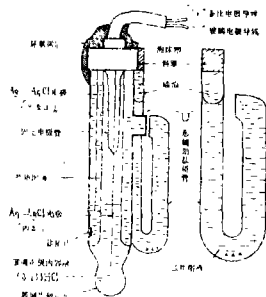


图 1 pH 测井复合电极结构

(复合电极与 U 形管之间 * 用乳胶管连接机紧)

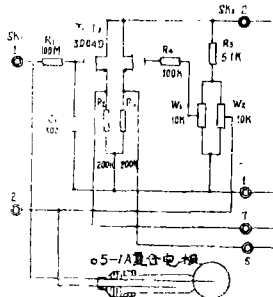


图 2 井下 pH 信号放大器电路原理

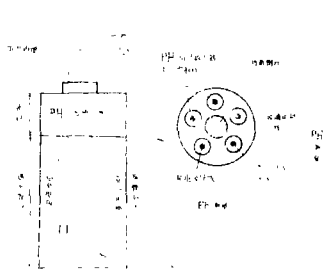


图 3 Eh—pH 测井仪“探头”结构与电缆中各导线的用途

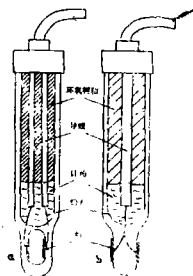


图 4 Eh 测井电极结构

三、测量方法

一系列实验表明, Eh、pH 测量的准确性,主要决定于工作方法和测量技术。但是在水文地球化学工作者,至今乃存在着忽视对方法、技术的研究,而盲目地寄希望于仪器方面。实际上现代电子技术的水平足以满足这项工作的要求,还有些需要改进的地方也容易解决。

此外,不少人对于 pH 测量在地球化学环境分带研究中的重要性认识不足,影响到地球化学环境理论的发展。

全面说明 Eh、pH 的测量技术需要篇幅,这里只强调几点。

1. Eh 测量前必须严格清洗铂金电极,否则是不能进行准确测量的。

研究表明,天然水溶液的 Eh 测量中铂电极主要受还原剂沾污,其中以 H_2S 体系为最显著。这是因为铂金属与 H_2S 、 HS^- 和 S^{2-} 之间的“特性吸附”和可能有 PtS 生成之故。为此,我们采用热硝酸清洗电极,效果较好。还发现离子强度大的溶液容易自行消除其它溶液对电极的沾污影响。

关于铂电极的净化程度检查,普遍采用的 ZoBell 溶液太不灵敏。我们建议以蒸馏水作标准液,将被检验电极与固定的“最可靠电极”相比较而检查之。由于蒸馏水的不稳定性,确定的允许误差为 $\pm 30mv$ 。

2. 铂电极在测井中可能受沾污,并有一定规律性。通常以上部为强还原性水而下部为强氧化性水(这种情况并不多见)时,沾污现象最明显(图 5)。从氧化环境还原环境测量的方式,一般可忽略沾污影响。试验表明,即使在有沾污影响情况下的测井,其结果亦能够明显反映出地球化学环境的变化(见图 11 和 12)。但深部层间氧化带的测值是偏低的(可能偏低几十毫伏到 100 毫伏,以至更多)。显然,存在电极沾污影响时的测值只具有相对的意义。

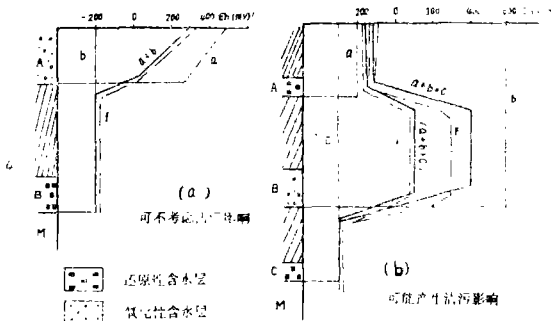


图 5 不同条件下的 Eh 测井与沾污现象

A—a, B—b, C—c 分别表示含水层及相应的 Eh 真值; a+b, a+b+c, (a+b+c)' 分别表示钻孔混合水的 Eh 真值; F 为受到沾污影响的测井曲线(B 为强氧化性含水层时); f 为可忽略沾污影响的测井曲线(B 为还原性含水层时)

为了消除测井中可能发生的“沾污”影响,根据阳极氧化原理,研究了“阳极氧化—接地平衡”法作井下处理。在阳极处理后再作几次短暂接地,目的在于尽快解除极化,使电极恢复平衡。处理装置很简单(图 6),工作方法和效果可以从图(7)、(8)看出。但是必须指出,对于不同类型的水来说,在方法的运用上是不同的。有些问题也还需要进一步研究。

3. 测井前,钻孔应保持清洁,必要时须进行洗孔,待天然静止水位恢复后进行测量。

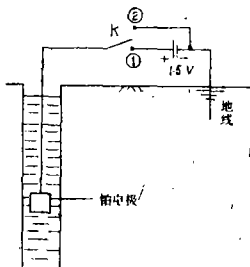


图 6 井内净化铂电极装置

①阳极氧化；②接地平衡

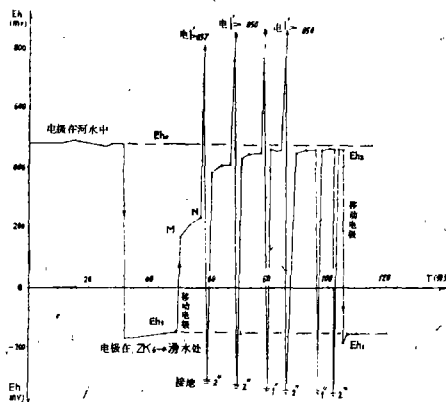


图 7 电化学法净化铂电极野外试验效果

Eh_0 , Eh_1 , Eh_2 分别为背景值、沾污值和净化后测值 (ZK6-4 为富含 H_2S 的涌水钻孔, 河水距涌水孔约 30 米)

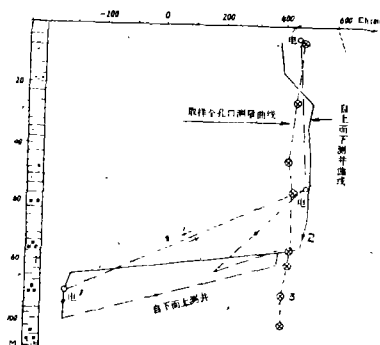


图 8 208 II ZK4-1 Eh 测井试验资料

1—通电处理后的测值；2—测井电极的移动方向；3—取样测量结果

测量方式以自上而下的测值为基本数据，自下而上的检查性测量作为参考。

当发现有明显沾污现象时，再作净化处理测量。并修正某些沾污测点的结果。

无论 Eh 或 pH 测量，读数时间绝不当规定统一的截取读数时间，而应当按照不同溶液与电极间的平衡时间（有时仅数分钟，有时需 15—20 分钟，或者更长），一律读取稳定测值。

此外，在资料整理上，建议将实测的 Eh 值换算为统一 pH “标度” (pH = 7) 时的数值，Eh 修正值按下式计算：

$$Eh_7 = Eh_{\text{实测}} + \beta(pH - 7)$$

式中 $Eh_{\text{实测}}$ 为实际测量的 Eh 值， β 为电化转换系数，pH 为实际溶液的 pH 值。

经过修正后的 Eh_7 值，能够更直观地表明溶液的氧化还原能力。

多年来，Eh—pH 测井方法在一些铀矿区进行了 30 余个钻孔试验，已知还有部分单位也不同程度地开展了这项工作。测井效果现举出几例，图 9、图 10、图 11 和图 12。

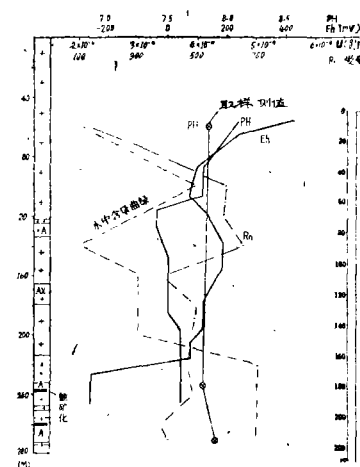


图 9 211-401 II ZK3501 Eh-pH 测井曲线

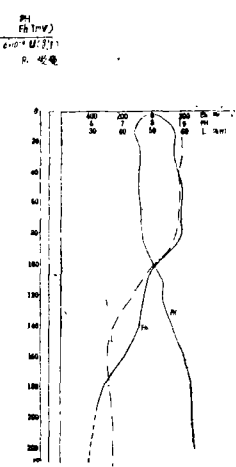


图 10 224-70 ZK-502 Eh, pH, L 测井曲线

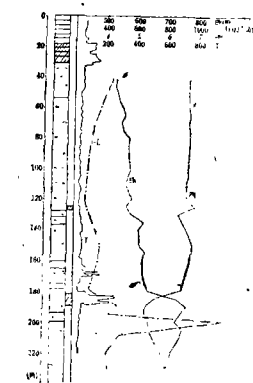


图 11 某矿床 ZK-105 Eh, pH, 和电导测井曲线
(测井人员：杨瑞孟，施志韬等)

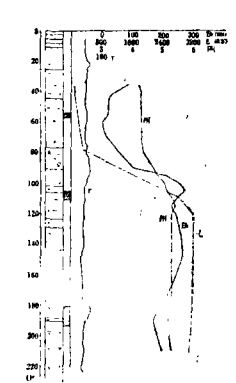


图 12 某矿床 ZK-145 Eh, pH, 和电导测井曲线
(测井人员：杨瑞孟，施志韬等)

参考文献 (略)