

地下水水质检验方法 Eh 值的测定

1 主题内容与适用范围

本标准规定了电位法测量地下水 Eh 值的方法。

本标准适用于测定地下水的氧化-还原电位。由于地下水的氧化还原条件极为复杂,受多种因素影响,故测定必须在采样地点进行。

2 定义

Eh 值是表示地下水氧化-还原性质的指标。根据 Eh 值的大小,可以判别水中变价元素和微量元素元素的赋存价态;研究元素(离子)在水中的迁移富集规律;评价水体污染趋势。所以 Eh 值是了解地下水地球化学环境的重要指标之一。

3 方法提要

当铂电极和饱和甘汞电极插入试样中时,电极之间即产生电位。将测得的电位值换算为以标准氢电极为标准的电位,即为 Eh 值。

4 仪器

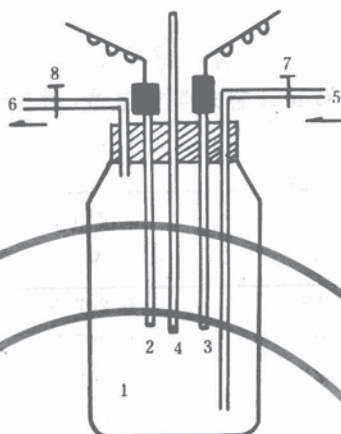
- 4.1 离子计或酸度计。
- 4.2 铂电极(片状)。
- 4.3 饱和甘汞电极。
- 4.4 温度计(精度 0.1℃)。
- 4.5 棕色广口瓶(250mL)。

5 试剂

- 5.1 铁氰化钾-亚铁氰化钾-氯化钾混合标准溶液:称取铁氰化钾 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.987 8g 亚铁氰化钾 $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1.267 2g、氯化钾 7.46g 于烧杯中,用去离子水溶解,移入 1 000mL 容量瓶中,定容。
- 5.2 盐酸溶液(1+1)。
- 5.3 硝酸溶液(1+1)。
- 5.4 硫酸溶液(3%)。

6 测定步骤

- 6.1 如下图安装好测定用的容器和电极。并使电极与离子计(4.1)相连接。



Eh 测量池图
1—广口瓶；2—铂电极；3—甘汞电极；4—温度计；5—进水管；
6—出水管；7、8—止水夹

6.2 铂电极电位的校正和电极净化

6.2.1 打开进水管上的止水夹(图 5, 7, 8), 将混合标准溶液(5.1)从进水管(图 1, 5)注满容器后, 夹紧止水夹。并在水浴中恒温到 25℃。

6.2.2 按离子计(4.1)说明书操作手续, 测量电位值(以间隔 1min 前后两次读数差不超过 1mV 为准), 同时测定溶液温度。当液温为 25℃时, 测得的电位值应为 136mV, 换算成 Eh 值应为 430mV。若实测电位与标准电位相差值大于 ±5mV, 则铂电极须净化处理。活化铂电极, 可用盐酸溶液(5.2)或硝酸溶液(5.3)浸洗。然后将电极浸入硫脲溶液(5.4)中, 电极与 1.5V 干电池的负极连接, 干电池的正极与另一支铂电极连接。保持 5~8min 后, 将仪器上的一支铂电极用去离子水洗净备用。

6.3 样品测定

用虹吸法使水样从进水管(图 5, 5)流经测量池(图 5, 1), 从出水管(图 5, 6)流出, 直至流出的水样体积为容器体积的 6 倍以上后, 夹紧进、出水管上的止水夹。按铂电极校正步骤 6.2.2 测定电位值(mV)同时记录水温。

7 分析结果的计算

根据测量时铂电极接仪器的正极或负极的不同, 分别用式(1)或式(2)计算水样的氧化-还原电位(Eh)值。

铂电极接正极时:

$$Eh(mV) = E_1 + E_2 \dots\dots\dots(1)$$

铂电极接负极时:

$$Eh(mV) = E_1 - E_2 \dots\dots\dots(2)$$

式中: E_1 ——从附表中查出 t ℃时饱和甘汞电极电位值, mV;

E_2 —— t ℃测量时仪器上读出的电位值, mV。

8 精密度和准确度

同一实验室批间 10 次测定 Eh 为 443mV 的标准溶液(5.1)及 Eh 分别为 485mV、489mV 和 485mV 的三个地下水样, 其相对标准偏差分别为 0.53%; 0.29%; 0.18% 和 3.96%。

附录 A
饱和 KCl 甘汞电极电位(对 NHE)
(补充件)

温 度 ℃	电极电位 V	温 度 ℃	电极电位 V	温 度 ℃	电极电位 V
0	0.260 1	19	0.247 7	38	0.235 3
1	0.259 4	20	0.247 1	39	0.234 7
2	0.258 8	21	0.246 4	40	0.234 0
3	0.258 1	22	0.245 8	41	0.233 4
4	0.257 5	23	0.245 1	42	0.232 7
5	0.256 8	24	0.244 5	43	0.232 1
6	0.256 2	25	0.243 8	44	0.231 4
7	0.255 5	26	0.243 1	45	0.230 8
8	0.254 9	27	0.242 5	46	0.230 1
9	0.254 2	28	0.241 8	47	0.229 5
10	0.253 6	29	0.241 2	48	0.228 8
11	0.252 9	30	0.240 5	49	0.228 2
12	0.252 3	31	0.239 9	50	0.227 5
13	0.251 6	32	0.239 3	60	0.219 9
14	0.251 0	33	0.238 6	70	0.212 4
15	0.250 3	34	0.237 9	80	0.204 7
16	0.249 7	35	0.237 3	90	0.196 7
17	0.249 0	36	0.236 6	100	0.188 5
18	0.248 3	37	0.236 0		

附录 B
本标准的一般说明
(参考件)

B1 由于地下水是一个复杂多变的化学体系, E_h 值受多种因素影响, 因此 E_h 值只是一个定性的指标。使用时, 可以参照水中溶解氧、化学需氧量和铁、锰、铬等的价态来进行综合评价。

B2 测量时, 应使水样流经容器以不断更新试样, 从而使测量时电位易于稳定, 减少测量误差。应注意容器中绝不能有气泡存在。

B3 测量完毕, 将铂电极浸入去离子水中保存。如较长时间不用时, 可将电极用去离子水洗净凉干后, 放在电极盒中保存。

附加说明：

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部水文地质技术方法研究所负责起草。

本标准主要起草人房素娟、李金英。