

氧化还原电位的研究及应用

向交^{1,2}, 徐丽萍¹, 李和平^{1,*}, 李娟^{1,2}, 唐镜淞^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:氧化还原电位(Eh)是一个描述介质氧化还原性质相对程度的化学参数,根据 Eh 值可以直观的比较介质氧化还原性的强弱。氧化性强, Eh 值较高;还原性强, Eh 值较低。氧化还原电位的测定广泛应用于水处理、土壤环境监测、金属腐蚀、湿法冶金和资源勘探等领域。本文综述了氧化还原电位在常温常压环境和高温高压环境中众多领域的应用现状,并展望了高温高压水热环境中氧化还原电位原位监测的研究。

关键词:氧化还原电位;湿法冶金;金属腐蚀;高温高压

中图分类号:P599 文献标识码:A 文章编号:1672-9250(2014)03-0430-07

氧化还原电位(Eh)是多种氧化物质和还原物质发生氧化还原反应的综合结果,反映了体系中所有物质表现出来的宏观氧化-还原性,它表征介质氧化性或还原性的相对强弱。Eh 值可以作为评价水质优劣程度的一个标准,在污水处理过程中,进行 Eh 值的监测可以直观地了解处理过程进行的是否充分,有利于对整个污水处理流程的实时控制。近年来,在污泥的消化工艺中, Eh 也被引入进行监测,用以考察工艺中各因素与 Eh 的相关性^[1]。土壤的氧化还原性质对植物的生长起着至关重要的作用,土壤中的各种生物化学过程都受 Eh 值的制约,各物种的反应活性、迁移、毒性及其能否被生物吸收利用,都与物种的氧化还原状态有关^[2, 3]。另外,在地质领域,研究成矿介质和含矿岩石的氧化还原性质,对研究成矿作用和地质找矿也具有重要意义。

1 氧化还原电位的概念与测量方法

氧化还原电位(Eh),也称 ORP(Oxidation-Reduction Potential),定义为在液接电势已消除的前提下,由某个氧化还原电对(Ox/Red)和标准氢电极(Standard Hydrogen Electrode)组成原电池,在电极反应达到平衡时的电动势^[4]。

氧化还原电位(Eh)的测定方法为: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。参比电极通常采用甘汞电极和银-氯化银电极。Eh 的计算公式如下:

$$Eh = E_0 + E_r$$

式中: Eh 表示相对于氢标准电极的氧化还原电位(mV); E_0 表示由指示电极和参比电极测得的氧化还原电位(mV); E_r 表示参比电极相对于氢标准电极的电位(mV),与温度有关。

不同的氧化还原电对具有不同的 Eh,同一电对在不同的温度或浓度下的 Eh 值也不同。当具有不同 Eh 值的两个或两个以上的氧化还原电对共存于一个体系中时,电子会自发地由 Eh 值低的电对流向 Eh 值高的电对,最后达到平衡时, $E_1 = E_2 = E_3 = \dots = E$ (体系电位)。

Eh 尽管不能作为某种氧化物或还原物的浓度指标,却可以反映体系氧化还原能力的相对强弱程度,有助于我们了解体系的电化学特征。同时,系统中化合物的组成、pH 和温度等对系统氧化还原能力的影响都可以通过 Eh 值的变化体现出来。

收稿日期:2013-09-23;改回日期:2013-12-15

基金项目:国家“863”计划资助项目(2010AA09Z207);中国科学院重大科研装备研制项目(YZ200720);国家自然科学基金资助项目(41006061);中国科学院地球化学研究所“135”项目。

第一作者简介:向交(1988-),男,硕士研究生,主要研究方向为高温高压化学传感器的研制与应用。E-mail: xiangjiao923@163.com.

* 通讯作者:李和平,男,博士,研究员。E-mail: liheping@vip.gyig.ac.cn.

2 氧化还原电位的应用

2.1 常温常压下的应用

2.1.1 在水体测定中的应用

氧化还原作用对自然界中水的化学环境有很大的影响,水中各种有机、无机物种的存在和迁移,氧化还原反应都起着关键性的作用。测量地下水的 Eh 值是水文地球化学研究的一个常用方法。Ramesh 等人^[5]对印度陈奈市的一个地区的浅层地下水进行了分期采样,并测定了水样的 Eh 值,研究表明影响该地区地下水的氧化还原性质的主要物质是 Fe(III)/Fe(II)。Deguedre 等人^[6]也用铂电极对地下水的 Eh 进行了测定,并改进了测量方法——在测量过程中定时打磨电极。实验结果证明,用这种方法测定地下水的 Eh 可以较快地获得稳定电位,缩短平衡时间,提高测量效率。

目前,世界上许多国家和地区在饮用水、泳池水和温泉水消毒中都采用 Eh 值作为一个重要标准^[7]。Eh 指标综合考虑了水中各种能影响总体杀菌效果的化学要素,读数简单可靠,比化学试验和细菌学试验方便的多^[8-10]。另外,在污水处理过程中,只需监测系统的 Eh 和 pH 两个参数,就可以根据 Eh 和 pH 变化曲线判断出硝化、反硝化等阶段的起点和终点,了解反应进行的程度,以便对整个处理过程进行控制^[11-13]。

赵云等人^[14]在模拟废水预处理过程中,以 Fenton 氧化技术处理对硝基酚废水,发现 Eh 的变化直接反映了 Fe^{2+}/Fe^{3+} 的形态变化,并且有机物的起始、快速降解及降解结束的的稳定阶段都可以通过 Eh 的变化反映出来。因此,水的 Eh 测定对于水环境的污染防治具有重要意义。

2.1.2 在土壤测定中的应用

土壤的 Eh 值是一个综合参数,对植物的生长有很大的影响,土壤中的细菌生长与 Eh 有直接关系。土壤的 Eh 随时间和空间的变化跨度很大,降水量、地下水位、温度、通气情况和有机物的存在都会导致 Eh 的变化,而 Eh 的变化对植物的分布有一定的影响^[15]。一般来说,表层土壤的 Eh 值要比下层土壤的 Eh 值高,因为表层土壤的通气状况比较好^[16]。

要反映土壤中真实的氧化还原环境,必须进行原位测量,避免因取土而造成通气状况的改变。土壤 Eh 的原位测量从上世纪 60 年代起就已经开始

有所应用,利用配有计算机的测量系统原位连续测量土壤 Eh 并自动记录测量数据,可以观察到土壤 Eh 的动态变化,这对成土作用和土壤培肥的研究具有重要意义^[17]。最近还有人改进了数据记录仪和测量电极,在湿地上进行了试验,获得 Eh 随时间和地理位置发生的变化,对湿地生态环境的研究具有积极意义^[18, 19]。

杨钊仁等人^[20]对不同水分条件下湿地沉积物的 Eh 进行了研究,并讨论了其对有机碳矿化作用的影响,结果表明湿地水分未达到饱和时,Eh 随着水分含量的增加而降低,当水分含量达到饱和后,Eh 值的高低受水分因素影响很小,另外还发现湿地沉积物的有机碳矿化速率与 Eh 存在显著的二次函数关系,从而解释了三江平原湿地有机碳得以积累的现象。

2.1.3 在沉积物测定中的应用

沉积物的 Eh 分析被广泛用于海洋地球化学和海洋物理化学的研究中。海洋沉积物处于较深的海水之下,较少受到生物、物理等因素的影响,所处的环境相对稳定。

沉积物中的有机质是沉积物变质作用的能量来源,虽不直接在电极表面上反应,但和 Eh 有着密切的关系。一般有机质的含量越高,还原细菌的数量越大,有机质还原得到的低价 S、Fe、Mn 等元素的含量越高,沉积物的氧化还原电位就越低。所以,测定海洋沉积物的 Eh 值,也间接地反映了该沉积物体系里有机质的引入量。根据某海域各个地点沉积物的 Eh 数据绘制出 Eh 轮廓图,由此可以衍生出详细的沉积模式图。一般认为,沉积物的成岩作用以及沉积物中有机质向石油的转变过程,都在很大程度上受氧化还原环境的影响^[21, 22]。Raphael 等人^[23]对古巴的 Batabanó 海湾的海水和海底沉积物进行了 Eh 测试,证实了该海域关于海水流动方向及礁脉分布情况的一个假说,并间接解释了此地区龙虾打捞点的分布状态。

2.1.4 在资源勘探中的应用

自然界中很多矿物的分解和形成,与变价元素的分布、迁移、分散或集中有很大的关系,因此氧化还原作用会对其产生重要影响。研究成矿介质的 Eh 值和含矿岩石的氧化还原性质,对揭示矿床形成机理,发现矿化规律和普遍找矿具有重要意义。刘金辉等人^[24]对新疆伊犁盆地库捷尔太铀矿床含矿砂岩水岩体系的 Eh 和 pH 值进行研究发现,从强氧

化带、弱氧化带到氧化还原过渡带、还原带,水岩体系的 Eh 值呈明显下降的趋势,这可以作为划分含矿层氧化还原环境分带的重要依据,结合 Eh 和 pH 值,还可对铀矿体进行定位。

另有不少学者认为,对于沉积物的成岩作用以及有机物转变成石油的过程中,氧化还原电位都起着深远的作用。美国学者 Pirson 等人^[25]根据烃类垂直向上迁移时产生的氧化还原作用,提出在油气田上方岩石较大的电化学还原性质,构成了“氧化-还原天然电池”,在地表可观测到低、缓、宽的自然电位负异常。用氧化还原电位法可以较准确地圈出油水界面,配合其他物化探方法,可以提高油气田开发效率^[26, 27]。

2.1.5 在湿法冶金中的应用

在金属的湿法冶炼工艺中,氧化还原电位的在线监测也是重要环节。王敏学^[28]对活性硫化镍除铜的工业试验流程进行了研究,发现除铜指标和氧化还原电位有直接关系,除铜终点电位越低,除铜后溶液含铜量也越低,根据除铜指标的要求,除铜后溶液的电位值只需控制在 $-110 \sim -50$ mV 即可。

在矿物浮选系统中,氧化还原电位的测量也起着重要作用。硫化矿物的可浮性与矿物/溶液界面的氧化还原电位密切相关,Eh 对硫化物浮选性能的影响已经被广泛研究。左焕莹等人^[29]用三种不同电极(金、铂、离子选择电极)测量矿浆的 Eh 值,并比较了各电极的优劣,认为经过处理的金电极较其它电极灵敏度高、重复性好,可用于控制浮选矿浆中氧化还原电位。

Kim 等人^[30]利用热力学数据作出了 Th、Nd、Ce、La 四种元素分别与 H_2O 、 SO_4-H_2O 、 PO_4-H_2O 体系组成的 Eh-pH 图,用于指导独居石中稀土元素的湿法提取。从图中发现 $Nd(OH)_3$ 、 $La(OH)_3$ 和 $Ce(OH)_3$ 在碱性环境下较稳定,而 ThO_2 却在强酸性条件下 ($pH \approx 1$) 才能稳定存在,进而提出独居石中稀土元素的磷酸盐晶体的稳定区域在很大程度上取决于其结晶度,即结晶度越高,稳定区域越大。

2.1.6 在金属腐蚀中的应用

氧化还原电位的测定还可以用于监控金属的腐蚀行为,这是机炉腐蚀监测的主要手段^[31]。研究不同金属的腐蚀电位随时间的变化对于分析金属的腐蚀行为有重要意义。黄桂桥^[32]测定了 38 种金属在天然海水中浸泡 180 天的腐蚀电位数据,列出了它们在海水中的腐蚀电位序,分析得出,钝化能力强的

金属在海水中的腐蚀电位随时间变化较大,趋于稳定的时间较长,在海水中稳定电位较正的不锈钢耐腐蚀性较好。

Eh-pH 图在金属腐蚀研究中应用广泛。Protopopoff 等人^[33-37]考虑溶液中各种离子和基团在金属表面的吸附作用,利用简单的吸附模型计算出这些离子/基团的吸附自由能,然后作出金属 $M-H_2O$ 体系 ($M = Fe, Cu$ 等) 和金属 $M-S-H_2O$ 体系中吸附态的羟基(OH)、水分子(H_2O)等基团的平衡 Eh-pH 曲线,丰富了常规 Eh-pH 图的内容,对金属表面的吸附机制、电催化研究都具有指导意义,还有助于评估金属及其合金在溶液中由金属表面吸附造成的腐蚀状况。

Nishimura 等人^[38]绘制出 Fe-Ni、Fe-Al、Fe-Ru、Fe-W 的复相 Eh-pH 图,分析了铁合金各相的稳定性,并且测试了其腐蚀情况,与 Eh-pH 图显示的结果一致,这项工作为提高不锈钢合金的抗腐蚀性能指明了方向。

2.1.7 其他应用

除了上述几个方面的应用之外,氧化还原电位的测定还在其他很多诸多领域有重要应用。

对于地质环境,其地球化学条件在足够长的时间内早已达到平衡,物种应该以最稳定的形式存在^[39]。利用 $Fe-H_2O$ 体系的 Eh-pH 图可以判断在某种条件下,Fe 应该以赤铁矿 (Fe_2O_3)、磁铁矿 (Fe_3O_4) 的形式存在,还是以方铁矿 (FeO) 或是其他形式存在。Glasby 等人^[40]根据有关热力学数据用 Nernst 方程计算了安哥拉盆地底部的水中 Mn、Fe、Co 等元素及其矿物质的 Eh-pH 曲线,该方法可以用来确定海水中的微量元素的形成条件。

Chandra 等人^[41]通过实验研究了 Eh 和阴离子对黄铁矿淋滤速率的影响,分析所得实验数据后认为 Eh 对淋滤速率的影响远大于溶液中阴离子对淋滤速率的影响,此项研究对于黄铁矿的风化作用及酸性矿山排水的预测有重要意义。

Chen 等人^[42]在茶叶加工工艺中,发现不同品种的茶泡制的茶具有不同的 Eh 值,并且其 Eh 值呈现出某种变化规律,因此 Eh 值可以作为茶叶质量评估的一个指标。

酒的熟化过程中,氧化还原性强弱直接影响酒的气味。新西兰的 Tomlinson 等人^[43-45]用表面镀铂的铂丝和未镀铂的铂丝做电极分别测定了 26 种酒的 Eh 值,并发现用镀铂的铂丝测定得出的结果

较为精确,但是镀铂的铂电极却更容易中毒。由于世界各地酒的品种非常多,酒的溶液体系又相对复杂,现在还不能仅仅用 Eh 值来评价酒的优劣,然而,Eh 值仍然不失为一个参考标准。

2.2 高温高压环境的研究与应用

虽然氧化还原电位在常温常压环境中应用广泛,但由于受耐高温高压参比电极和工作电极制备技术的限制以及高温高压水热体系中热力学数据的缺乏,氧化还原电位在高温高压环境中的应用相对较少。Eh 传感器在核电站已经广泛应用了多年,用来控制产生氢的量,以减少炉水和高压给水反应器的晶间应力腐蚀裂纹。目前绝大多数核反应堆的冷却剂为高温高压水,高温高压下水的物理及化学性质较常温时有很大变化,特别是在超临界条件,水的密度、介电常数等性质都与常温时有显著差异,如果 Eh 传感器能在高温高压水中使用,对于了解材料在高温高压水中的腐蚀行为具有重要意义。

Macdonald 等人^[46]在上世纪 80 年代也作过一些高温高压环境中的氧化还原电位研究工作,他们采用了循环流动装置。测量池的主体使用 316 不锈钢制成,加热并保持其温度在 275℃左右,整个管路中的压力控制为 75.3 kPa。溶液的流速范围为 0~5 mL/s,溶液在流入测量池的同时与从测量池流出的溶液进行热交换,减少能量的损失。为了研究溶液中 H₂、O₂ 等气体对溶液氧化还原电位的影响,在溶液储存器中还设计了一个喷洒装置,利用这个装置,可以将 H₂、O₂ 及二者的混合气与溶液一起送入测量池进行测定。测量所用的工作电极是铂电极,参比电极是外接式的 Ag/AgCl 参比电极。Macdonald 测定的溶液是 B(OH)₃-LiOH 缓冲液,得出的一系列不同 pH 的缓冲溶液中电极电势与 H₂、O₂ 浓度的关系曲线。最后对于含 H₂、O₂ 溶液的大量 Eh 数据进行模拟,实验结果可以用混合电势模型进行解释,即决定氧化还原电位的电极反应同时包括 H₂ 的氧化和 O₂ 的还原反应。

潘依雯等人^[47]将 Eh、Ag/Ag₂S 和 pH 电极组装成多参数化学传感器,用于海底热液活动的探测,并进行了海试,在海底的高压环境下得到实时的 Eh、S²⁻ 和 pH 测量电势,通过检测各电极的异常信号可帮助判断传感器是否经过热液羽状流区,进一步搜索确定热液喷口的具体位置。该传感器系统在

我国大洋 20 航次东太平洋赤道区和西南印度洋发现多处热液活动区的过程中发挥了重要作用,是勘探海底热液硫化物资源区的一种可行方法。

除了以上对高温高压水热体系中的 Eh 值进行直接检测外,亦可通过已知热力学数据计算出 Eh 值,并由此对体系的反应过程进行分析。陈代庚等人^[48]用热力学方法计算并绘制出东太平洋海隆 13°N 附近热液 Fe-S-H₂O 系统的 Eh-pH 图,探明了实际情况下该处热液流体由高温至低温的过程中,硫化物中优势矿物黄铁矿的稳定场演化,结合已有的动力学实验和硫同位素分馏的结果,揭示了东太平洋海隆 13°N 附近热液系统中黄铁矿的形成机制,即低温下 Fe²⁺(aq)与 H₂S 的反应和高温强还原条件下 FeS 的前体转变。

3 研究展望

目前国际上有关氧化还原电位测量的研究工作主要在常温常压下进行,只有极少数在高温高压下的报道,且由于受工作电极和参比电极最高使用温度和压力的限制,研究基本在 300℃以下进行^[46, 49]。

核电站、高温锅炉、火力发电厂等长期处于高温高压水热环境,由电化学腐蚀导致材料失效问题给生产生命安全带来极大隐患,原位监测体系在不同温度、压力下的 Eh 值,能更清晰地掌握体系的氧化还原能力,为研究材料电化学腐蚀机理和高温高压工况设备材料选择等提供依据。而处于高温高压深海环境中的海底热液、火山与海底的成矿作用、板块构造有着密切的联系,原位监测海底热液、火山喷口处的氧化还原电位是海洋原位地球化学探测技术的重要组成部分。因此急需开展高温高压体系(>300℃)氧化还原电位的原位测量工作。

笔者所在课题组目前正在进行高温高压水热体系中 O₂、H₂、CH₄、pH 和 Eh 等一系列参数的原位测量研究,体系最高温度和压力可分别达到 700℃和 100 MPa。笔者在温度压力分别为室温~500℃,0.1~70 MPa 条件下,用课题组自行研制的 Pt 工作电极和外置式 Ag/AgCl 参比电极对高温高压水热体系的 Eh 值进行了监测,取得了长期稳定的测量结果,为研究材料腐蚀等电化学现象提供了理论依据,可为研究热液成矿的演化过程提供实验支持。

参 考 文 献

- [1] 程洁红, 周全法, 朱南文. 自热式高温好氧消化工艺的氧化还原电位研究[J]. 环境科学研究, 2009(4): 484—489.
- [2] Cao X, Chen Y, Wang X, *et al.* Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil [J]. Chemosphere, 2001, 44(4): 655—661.
- [3] Ascar L, Ahumada I, Richter P. Influence of redox potential (Eh) on the availability of arsenic species in soils and soils amended with biosolid[J]. Chemosphere, 2008, 72(10): 1548—1552.
- [4] 洪妍, 郭秋梅, 董铁有, 等. ORP 的测量及数显 ORP 标定的原理[J]. 河南科技大学学报: 自然科学版, 2006, 27(01): 18—20.
- [5] Ramesh K A, Riyazuddin P. Seasonal variation of redox species and redox potentials in shallow groundwater: A comparison of measured and calculated redox potentials[J]. Journal of Hydrology, 2012.
- [6] Degueldre C, Rocchiccioli F, Laube A. Accelerated measurement of groundwater redox potentials: method and application[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 396(1): 23—31.
- [7] Cameon C A. Hand-held oxidation-reduction potential meter for use as an indicator of swimming pool water quality[R]. 2011, San Diego State University.
- [8] Kim Y H, Hensley R. Effective control of chlorination and dechlorination at wastewater treatment plants using redox potential[J]. Water environment research, 1997, 69(5): 1008—1014.
- [9] Bastian T, Brondum J. Do traditional measures of water quality in swimming pools and spas correspond with beneficial oxidation reduction potential? [J]. Public Health Reports, 2009, 124(2): 255.
- [10] Bergendahl J A, Stevens L. Oxidation reduction potential as a measure of disinfection effectiveness for chlorination of wastewater[J]. Environmental progress, 2005, 24(2): 214—222.
- [11] Pagacova P, Blstakova A, Drtil M, *et al.* Continually Measured ORP And pH Signal For Control Of Nitrogen Removal [J]. Dangerous Pollutants (Xenobiotics) in Urban Water Cycle, 2008: 287—296.
- [12] 邓嫔, 刘威, 李小明, 等. pH、ORP 监控在亚硝酸盐型生物脱氮过程中的应用[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(03): 97—99.
- [13] Zipper T, Fleischmann N, Haberl R. Development of a new system for control and optimization of small wastewater treatment plants using oxidation-reduction potential (ORP)[J]. Water science and technology, 1998, 38(3): 307—314.
- [14] 赵云, 王丽萍, 何土龙, 等. Fenton 试剂氧化对硝基酚中氧化还原电位的变化规律[J]. 2011.
- [15] Dwire K, Kauffman J, Baham J. Plant species distribution in relation to water-table depth and soil redox potential in montane riparian meadows[J]. Wetlands, 2006, 26(1): 131—146.
- [16] Bohrerova Z, Stralkova R, Podesvova J, *et al.* The relationship between redox potential and nitrification under different sequences of crop rotations[J]. Soil & Tillage Research, 2004, 77(1): 25—33.
- [17] Vorenhout M, van der Geest H G, van Marum D, *et al.* Automated and continuous redox potential measurements in soil[J]. Journal of environmental quality, 2004, 33(4): 1562—1567.
- [18] Thomas C R, Miao S L, Sindhoj E. Environmental factors affecting temporal and spatial patterns of soil redox potential in Florida Everglades wetlands[J]. Wetlands, 2009, 29(4): 1133—1145.
- [19] Vorenhout M, van der Geest H G, Hunting E R. An improved datalogger and novel probes for continuous redox measurements in wetlands[J]. International Journal of Environmental and Analytical Chemistry, 2011, 91(7—8): 801—810.
- [20] 杨钙仁, 董成立, 肖和艾, 等. 水分控制下的湿地沉积物氧化还原电位及其对有机碳矿化的影响[J]. 环境科学, 2009, 30(8): 2381—2386.
- [21] Pearson T, Stanley S. Comparative measurement of the redox potential of marine sediments as a rapid means of assessing the effect of organic pollution[J]. Marine Biology, 1979, 53(4): 371—379.
- [22] Whitfield M. Eh as an operational parameter in estuarine studies[J]. Limnology and oceanography, 1969: 547—558.
- [23] Plante R, Alcolado P M, Martinez-Iglesias J C, *et al.* Redox potential in water and sediments of the Gulf of Batabanó, Cuba[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1989, 28(2): 173—184.
- [24] 刘金辉, 孙占学. 确定砂岩型铀矿体定位新方法——水岩体系 Eh-pH 法[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2004, 34(001): 44—48.

- [25] Pirson S. Oil is confined in the Earth by redox potential barriers[J]. Oil and Gas J., 7th July, 1980: 153–158.
- [26] 王君恒, 邓明胜, 潘竹平. 油气藏自然电位勘探原理及在开发中的应用[J]. 石油勘探与开发, 2000, 27(3): 96–102.
- [27] 阮百尧. 油气田勘查中的氧化还原电位法[J]. 地质与勘探, 1993, 29(008): 43–46.
- [28] 王敏学. 氧化还原电位计在湿法冶炼中的应用[J]. 有色冶金设计与研究, 2003, 1.
- [29] 左焕莹. 金, 铂和硫化物离子选择电极作为硫化物溶液中 Eh 测量传感器的比较[J]. 国外金属矿选矿, 1997, 34(004): 35–41.
- [30] Kim E, Osseo-Asare K. Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh-pH diagrams for the systems Th-, Ce-, La-, Nd- (PO₄)-(SO₄)-H₂O at 25°C[J]. Hydrometallurgy, 2012, 113–114(0): 67–78.
- [31] 丁力. ORP 监测机炉腐蚀[J]. 江西电力, 2001, 25(003): 47–48.
- [32] 黄桂桥. 金属在海水中的腐蚀电位研究[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(1): 8–11.
- [33] Protopopoff E, Marcus P. Potential-pH diagrams for hydroxyl and hydrogen adsorbed on a copper surface[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(3): 408–417.
- [34] Protopopoff E, Marcus P. Potential-pH diagram for sulfur and hydroxyl adsorbed on silver in water containing sulfides [J]. Electrochimica Acta, 2012, 63(0): 22–27.
- [35] Protopopoff E, Marcus P. Potential-pH diagrams for sulfur and hydroxyl adsorbed on copper surfaces in water containing sulfides, sulfites or thiosulfates[J]. Corrosion science, 2003, 45(6): 1191–1201.
- [36] Marcus P, Protopopoff E. Potential-pH diagrams for sulfur and oxygen adsorbed on chromium in water[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(5): 1586–1590.
- [37] Marcus P, Protopopoff E. Potential-pH Diagrams for adsorbed species application to sulfur adsorbed on iron in Water at 25° and 300°C[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 137(9): 2709–2712.
- [38] Nishimura T, Kodama T. Clarification of chemical state for alloying elements in iron rust using a binary-phase potential-pH diagram and physical analyses[J]. Corrosion science, 2003, 45(5): 1073–1084.
- [39] Barnum D W. Potential-pH diagrams[J]. Journal of Chemical Education, 1982, 59(10): 809.
- [40] Glasby G P, Schulz H D. E_H, pH diagrams for Mn, Fe, Co, Ni, Cu and As under seawater conditions: Application of two new Types of E_H, pH Diagrams to the Study of Specific Problems in Marine Geochemistry[J]. Aquatic geochemistry, 1999, 5(3): 227–248.
- [41] Chandra A P, Gerson A R. Redox potential (Eh) and anion effects of pyrite (FeS₂) leaching at pH 1[J]. Geochimica et cosmochimica acta, 2011, 75(22): 6893–6911.
- [42] Chen P, Chang F, Chen I, *et al.* Redox potential of tea infusion as an index for the degree of fermentation[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 594(1): 32–36.
- [43] Tomlinson J, Kilmartin P. Measurement of the redox potential of wine[J]. Journal of applied electrochemistry, 1997, 27(10): 1125–1134.
- [44] Dikanović-Lučanž, Palić A. Redox-potential of wines from a Croatian market[J]. Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A, 1992, 195(2): 133–136.
- [45] Del Alamo M, Nevares I, Carcel L. Redox potential evolution during red wine aging in alternative systems[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 563(1): 223–228.
- [46] Macdonald D D, Scott A C, Wentreck P. Redox potential measurements in high temperature aqueous systems[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1981, 128: 250.
- [47] 潘依雯, 武光海, 秦华伟, 等. 基于多参数化学传感器的海底热液探测方法研究[J]. 海洋学报, 2012, 34(2): 179–184.
- [48] 陈代庚, 曾志刚, 翟滨, 等. 东太平洋海隆 13°N 附近热液 Fe-S-H₂O 系统布拜图及其地质意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2010.
- [49] Niedrach L W. Use of a High temperature pH sensor as a “Pseudo-Reference Electrode” in the monitoring of corrosion and redox potentials at 285°C[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1982, 129(7): 1445–1449.

Research on and Application of Oxidation-reduction Potential

XIANG Jiao^{1,2}, XU Li-ping¹, LI He-ping^{1,*}, LI Juan^{1,2}, TANG Jing-song^{1,2}

(1. Laboratory for High Temperature & High Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Oxidation-reduction potential (Eh) is a chemical parameter for determining the oxidizing or reducing properties of media. Eh is reported with a numeric value, which represents oxidization when it increases and reduction when it decreases, relatively. The measurements of Eh can be applied to water treatment, soil environment monitoring, metal corrosion, hydro-metallurgy, resource exploration and some other fields. In this paper, various applications of oxidation-reduction potential are summarized, including its measurements at normal temperature and pressure conditions, as well as its measurements at high temperature and high pressure conditions. In addition, the prospects of *in-situ* Eh measurement at high temperature and high pressure conditions are also described.

Key words: oxidation-reduction potential; hydrometallurgy; metal corrosion; high temperature and high pressure