牛爱钰,李欣,刘菲,等. 溶解性二价铁-铁氧化物非均相体系氧化还原电位的电化学测定方法探究[J]. 岩矿测试, 2024, 43(3): 407-416. DOI: 10.15898/j.ykcs.202402230019.

NIU Aiyu, LI Xin, LIU Fei, et al. Determination of the Redox Potential for Aqueous Fe(II)-Goethite Heterogeneous Systems by Potentiometric Method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(3): 407–416. DOI: 10.15898/j.ykcs.202402230019.

# 溶解性二价铁-铁氧化物非均相体系氧化还原电位的电化学测定 方法探究

牛爱钰<sup>1,2</sup>,李欣<sup>1,2</sup>,刘菲<sup>1,2</sup>,杨珊珊<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国地质大学(北京)水利部地下水保护重点实验室(筹),北京 100083;

2. 中国地质大学(北京)水资源与环境工程北京市重点实验室,北京100083)

摘要:溶解性二价铁 (Fe<sup>2+</sup><sub>aq</sub>)-铁氧化物非均相体系的氧化还原能力显著影响含水层中有毒重金属和有机污染物 的迁移转化行为。然而,非均相体系氧化还原电位 (Eh) 的测定存在平衡缓慢和结果不稳定等难题,故亟待 开发与优化电化学法快速准确测定 Eh,实现 Fe<sup>2+</sup><sub>aq</sub>-铁氧化物非均相体系氧化还原能力的定量表征。本文选取 针铁矿作为常见的铁氧化物,探讨了介导和非介导电位法测定 Fe<sup>2+</sup><sub>aq</sub>-针铁矿非均相体系 Eh 的优化实验条件, 研究了介导物质的类型与添加顺序以及工作电极预处理方法等条件对 Eh 测定的影响,并通过能斯特方程验 证电位法的可行性。结果表明:工作电极的表面状态、介导物质的选择以及针铁矿-工作电极之间平衡的建 立对 Eh 测定十分关键。介导法能有效地缩短测定时间,但需要选择合适的介导物质;非介导法需确保工作 电极与针铁矿之间平衡的建立。同时,利用非介导法测定了不同 pH 和 Fe<sup>2+</sup>浓度下不同粒径针铁矿与 Fe<sup>2+</sup> 非 均相体系的 Eh,根据能斯特方程和最小二乘法多元线性拟合得到不同粒径针铁矿的标准氧化还原电位 (Eh<sup>0</sup>), 对于粒径为 200、700 和 1000nm 的针铁矿 Eh<sup>0</sup> 分别为 815、802 和 782mV,验证了优化后电位法的可行性。 本文的结论可为矿物非均相体系 Eh 的测定提供方法学参考,也为预测 Fe<sup>2+</sup>铁氧化物非均相体系参与的污 染物衰减速率提供理论支撑。

关键词:溶解性二价铁;铁氧化物;非均相体系;氧化还原电位;针铁矿

要点:

(1) 介导和非介导电位法是定量表征 Fead-铁氧化物非均相体系氧化还原电位 (Eh) 的有效方法。

- (2)工作电极表面状态、介导物质的选择、待测样品与工作电极之间平衡的快速建立对获得准确的 Eh 值 十分关键。
- (3) 粒径为 200nm、700nm 和 1000nm 的针铁矿的标准氧化还原电位 (Eh<sup>0</sup>) 分别为 815mV、802mV 和 782mV。

#### 中图分类号: X142 文献标识码: A

具有氧化还原活性的矿物在土壤、含水层、沉 积物等自然环境中普遍存在,显著影响元素的生物 地球化学过程以及污染物的迁移转化行为<sup>[1-4]</sup>。其 中,无定形或结晶态的铁氧化物 (氢氧化物) 如水铁 矿、针铁矿、赤铁矿和磁铁矿,是土壤和沉积物中重 要的氧化还原活性矿物<sup>[5-7]</sup>。在相对缺氧的含水层 中,铁氧化物会与 Fe<sup>2+</sup>共同存在,形成 Fe<sup>2+</sup>会氧化物 共存体系,体系的还原能力显著增强,促进了含水层

收稿日期: 2024-02-19; 修回日期: 2024-04-02; 接受日期: 2024-04-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42277050)

第一作者:牛爱钰,硕士研究生,主要研究方向:地下水有机污染物修复。E-mail: 1727496485@qq.com。

**通信作者:**杨珊珊,博士,讲师,主要从事矿物与有机质的相互作用、地下水污染修复研究。

E-mail: shanshany1202@cugb.edu.cn.

中 U(VI)等有毒金属和氯代烃等有机污染物的非生物衰减过程<sup>[8-11]</sup>。定量表征 Fe<sup>2+</sup>与铁氧化物共存体系的氧化还原能力,对于评估和预测其在自然环境、受污染的含水层和场地修复工程等系统中所发挥的作用至关重要。

目前,传统湿化学方法通过加入有机探针化合 物作为化学氧化/还原剂,衡量其还原/氧化程度来间 接表征待测物质的氧化还原能力,被广泛应用于溶 解性有机质、铁氧化物和黏土矿物等组分氧化还原 能力的表征<sup>[12-13]</sup>。然而,该方法为间接测定法,且 存在一些问题: ①待测组分与有机探针化合物之间 的反应引起待测组分的变化是不可逆的;②反应过 程中可能有副反应;③待测组分的氧化/还原程度取 决于有机探针化合物的性质,需要较大的待测组分 质量以及溶液体积,具有局限性<sup>[14]</sup>。电化学方法 可克服上述不足,不仅能够原位直接测量氧化还原 活性矿物的动力学和热力学参数,而且可以实时跟 踪反应过程中体系氧化还原状态的变化<sup>[15-16]</sup>。如 陈袁波等<sup>[17]</sup>通过介导电化学方法巧妙测定了泥炭 沼泽湿地土壤中不同来源溶解性有机质的电子转移 能力在 2~4mmole-/gC 之间。其中, 通过测量样品 的氧化还原电位 (Eh) 来表征体系还原能力的方法, 称为电位测量法<sup>[18]</sup>。然而,对于 Fe<sup>2+</sup>与铁氧化物 形成的非均相体系而言,电位法测量 Eh 的关键是快 速建立待测样品与工作电极之间的电子转移和氧化 还原平衡。在电化学体系中添加溶解态的电子转移 介导物质,可以促进固相矿物样品与工作电极之间 的快速平衡,即介导电位法<sup>[19-22]</sup>。Gorski 等<sup>[19]</sup>指 出未加介导物质时,工作电极与针铁矿悬浊液即使 在较长时间内(1h)均不能有效地建立平衡;而添加 介导物质后,工作电极与针铁矿悬浊液在 5min 内已 经建立平衡。此外,也有研究成果指出:当铁氧化物 的粒径较小且具有较强的导电性能,在充分均匀的 搅拌条件下,不需要添加介导物质也可使铁氧化物 与工作电极之间快速达到平衡。Robinson 等<sup>[23]</sup>应 用电位法测定 Fe<sub>ac</sub><sup>2+</sup>与磁铁矿形成的非均相体系的 Eh, 发现添加介导物质获取的电位值与不添加介导物质 获取的电位值十分吻合,表明了非介导电位法也可 能实现铁氧化物非均相体系 Eh 的测定。因此,介导 和非介导电位法均可用于测定 Fead-铁氧化物非均相 体系的 Eh, 但是两种方法的特点和差异却缺乏关注, 适宜实验条件也尚不清晰。此外, Fe<sup>2+</sup>与铁氧化物之 间的界面反应复杂,电化学测定过程中实际操作条 件的微小差异可能会引起 Eh 较大的测量误差。

所以,有必要探究介导物质的种类、介导物质添加顺 序和工作电极表面的前处理等实验条件对 Eh 测定 结果的影响。在此基础上,需要结合能斯特方程,对 不同实验条件下 Fe<sup>2+</sup>-铁氧化物非均相体系的 Eh 进 行验证,以证明优化后的电化学法测定铁氧化物氧 化还原能力的可行性。

鉴于此,本文选取针铁矿作为含水层介质中常见的结晶态铁氧化物,分别利用介导电位法和非介导电位法 (不添加溶解性电子转移介导物质)测定 Fe<sup>2+</sup>针铁矿非均相体系的 Eh,探究不同的实验操作步骤包括介导物质的选取、添加顺序及工作电极的预处理方法等,建立准确测定 Fe<sup>2+</sup>针铁矿非均相体系 Eh 的优化实验条件;在此基础上,对比上述两种方法的优点及不足,并进一步通过电位法测定不同实验条件下 Fe<sup>2+</sup>针铁矿体系的 Eh,结合能斯特方程 拟合得到针铁矿的 Eh<sup>0</sup>,与热力学数据得到的标准 值 Eh<sup>0</sup>进行对比,验证优化后的电位法应用于测定 Fe<sup>2+</sup>+针铁矿非均相体系 Eh 的可行性。

## 1 实验部分

# 1.1 仪器和主要试剂

#### 1.1.1 仪器

877 Titrino plus 自动电位滴定仪, 配有 6.0451.100 型铂环氧化还原复合电极 (瑞士万通公司); CHI660E 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司)。

# 1.1.2 主要试剂

氯化亚铁: FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 购自美国 Sigma 公司; 氯化钾、氢氧化钾和氢氧化钠: 购自国药集团化学试 剂有限公司; 4, 4-联吡啶: 购自北京迈瑞达科技有限 公司; 硝酸铁: Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 购自上海阿拉丁生化 科技股份有限公司; 3-(N-吗啡啉) 丙磺酸 (MOPS) 和 氧化氘 (D<sub>2</sub>O): 购自上海麦克林生化科技股份有限 公司。

所用试剂纯度均为分析纯及以上纯度;实验用 水均为超纯水。

本实验选用的三种介导物质分别为:氯化六氨 合钌 (Ru,98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 氰甲基紫精 (CMV,合成<sup>[24]</sup>); 蒽醌-2-磺酸钠盐 (AQS,97%,上海麦克林生化科技股份有限公司)。

#### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 纳米针铁矿合成与表征

纳米针铁矿的合成:将合成纳米针铁矿所用的 去离子水在 N<sub>2</sub>下煮沸以去除 CO<sub>2</sub>。称取 50g 硝酸 铁溶解于 825mL 去离子水中。将 200mL 2.5mol/L 氢氧化钠以 1mL/min、10mL/min 和立即加入的速度 注入磁力搅拌下的硝酸铁溶液中, 直至 pH>12, pH 值稳定后持续搅拌 30min。最后经冷冻干燥、研磨 过筛 (200 目), 制得粒径分别为 200、700 和 1000nm 的纳米针铁矿样品<sup>[25]</sup>。

通过扫描电子显微镜 (SEM, 德国 Bruker 公司) 和 D8 Advance X 射线衍射仪 (工作电流 40mA, 工作 电压 40kV, Cu 靶波长 0.15406nm) 分析针铁矿的形 貌和晶体结构。根据针铁矿的性质表征结果, 表明 纳米矿物的合成成功。

1.2.2 野外样品采集与保存

实际岩心样品:在北京市水科学技术研究院永 乐店试验基地内,用洛阳铲采集地下含水层介质,为 保持场地介质样品的完整性和生物地球化学条件, 采样后立即放入真空袋中进行真空保存,然后转移 至实验室-80℃冰箱中冷冻储存。使用时取出,再移 入厌氧手套箱内进行样品处理。

1.2.3 循环伏安曲线测定

在 pH=7 的 25mmol/L 氯化钾和 25mmol/L MOPS 背景液中添加 1mmol/L 介导物质, 连接三电极体系 (玻碳工作电极、铂丝对电极和 Ag/AgCl 参比电极, 参比液为饱和氯化钾溶液), 采用电化学工作站以 10mV/s 进行循环伏安扫描。

1.2.4 纳米针铁矿电位测定

为排除氧气干扰,所有实验操作均在厌氧手套 箱中进行 (气体为 95% N, 和 5% H,), 所有溶液均经 氮气驱氧 1h 以上,所有实验用品在手套箱内放置 12h 以后使用。称取 0.02g 纳米针铁矿至 40mL 棕色 小瓶中,加入 20mL 背景液,其中含 25mmol/L 氯化 钾和 25mmol/L MOPS,并用氢氧化钾和盐酸调节为 不同 pH(pH=7/6.5/6), 然后加入氯化铁溶液设置不 同 Fe<sup>2+</sup>初始浓度。样品混合均匀后取 1mL 悬浊液 过 0.22 $\mu$ m PTFE 过滤器, 以测量初始 Fe<sup>2+</sup>浓度。然 后将样品在 25℃、140r/min 条件下振荡 24h 使铁氧 化物和 Fe<sub>av</sub>达到吸附平衡, 再次取样, 采用 1, 10-邻 菲啰啉法测量平衡 Fe<sub>a</sub><sup>2+</sup>浓度<sup>[26]</sup>。所有样品均设置 三个平行样,另设置不加铁氧化物的组别作为空白 对照。采用电位滴定仪配铂环组合氧化还原电极在 磁力搅拌条件下进行电位测定,结果转换为参比标 准氢电极的电位值 (vs SHE)。使用介导电位法时,溶 液中需加入 10µmol/L 介导物质; 非介导法则直接进 行测定,电位测定过程持续 2h。

1.2.5 野外样品电位测定

称取 8g 野外岩心样品至 40mL 棕色小瓶中,

加入 20mL 背景液,其中含 25mmol/L 氯化钾和 25mmol/L MOPS,并用氢氧化钾和盐酸调节为 pH=7。 电位测定方法与纳米针铁矿电位测定过程一致。使 用介导电位法时,溶液中需加入 10µmol/L 介导物质, 平衡 24h 后进行测定;非介导法则直接进行测定。

#### 2 结果与讨论

# **2.1 介导电位法测定 Fe**<sup>2+</sup>针铁矿非均相体系的 Eh **2.1.1** 介导物质的选择

首先,本文选择了三种介导物质 (Ru、CMV 和 AQS)进行不同初始 Fe<sup>2+</sup>浓度和不同 pH下 Fe<sup>2+</sup>会+针 铁矿非均相体系 Eh 的测定。测定结果 (图 1a) 表明: 添加介导物质后,体系的 Eh 迅速下降且均在 5min 内达到平衡,说明对应实验条件下选取的介导物质 可以促进针铁矿与工作电极之间的电子传递和氧化 还原平衡。同时,对介导物质进行了循环伏安曲线 的测试得到半波电位,三种介导物质的半波电位值 与文献报道的 Eh<sup>0</sup> 具有良好的一致性 (图 1b), 表明 选取的介导物质对本研究体系有效且电子转移可逆。 根据能斯特方程,单电子转移介导物质 (Ru和 CMV)的介导范围为 Eh<sup>0</sup>±120mV, 双电子转移介导 物质 (AQS) 的介导范围为 Eh<sup>0</sup>±60mV, 超过这个范围, Eh 值难以准确控制和精准测量<sup>[27]</sup>。因此,有必要 通过估算特定的实验条件下 Fe<sup>2+</sup>-针铁矿非均相体系 的 Eh 来判定介导物质选择的有效性。

针铁矿-Fe<sup>2+</sup>电子转移的半反应和对应的能斯特 方程如公式(1)和(2)所示。在室温(298K)下,公 式(2)可改写为公式(3),代入前人研究报道的针铁 矿的标准氧化还原电位 (Eh<sup>0</sup>=804mV), 初步估算了本 实验中设定条件下非均相体系 Eh 的理论值<sup>[28]</sup>。 当 pH 为 6, 平衡时 Fe<sub>a</sub><sup>2+</sup>浓度为 0.75mmol/L 时, 非均 相体系的 Eh 为-56mV vs SHE,不在 Ru 的介导范围 内;当 pH为7,平衡时 Fe<sup>2+</sup>浓度为 0.38mmol/L 时, Eh 为-215mV vs SHE,在 CMV 和 AQS 的介导范围 内。进一步观察平衡后的电位值,当 pH 为 6, Fe<sub>a</sub><sup>2+</sup>浓 度为 0.75mmol/L 时测定的 Eh 为+21mV, 与估算值 (-56mV)相差较大;当 pH为 7, Fe<sup>2+</sup>浓度为 0.38mmol/L 时,运用 CMV 和 AQS 测定的 Eh 分别 为-176mV和-185mV,两值非常接近,且与估算值 (-215mV) 之间的差异较小 (差值不超过 40mV)。以 上结果表明: CMV 和 AQS 是该限定条件下的有效 介导物质, 而 Ru 是不合适的。因此, 在后面的介导 电位实验中,选取 CMV 和 AQS 进行下一步的 探究。

- 409 -



图1 介导电位法中不同介导物质测定 Fe<sup>2+</sup><sub>aq</sub>-针铁矿非均相体系的 Eh(a);不同介导物质循环伏安曲线 (b);介导物质 CMV(c) 和 AQS(d) 添加时间对 Fe<sup>2+</sup><sub>aq</sub>-针铁矿非均相体系 Eh 测定的影响

Fig. 1 Determination of Eh in  $Fe_{aq}^{2+}$ -goethite heterogeneous system using different mediating substances in the mediated potentiometry (a); Cyclic voltammetry curves of different mediated substances (b); The effect of adding time of mediated substance CMV (c) and AQS (d) on the determination of Eh in  $Fe_{aq}^{2+}$ -goethite heterogeneous system.

$$\alpha$$
-FeOOH<sub>(s)</sub>+e<sup>-</sup>+3H<sup>+</sup> = Fe<sup>2+</sup><sub>aq</sub> + 2H<sub>2</sub>O (1)

Eh=Eh<sup>0</sup> - 
$$\frac{RT}{F} \ln \{ Fe_{aq}^{2+} \} + 3 \frac{RT}{F} \ln \{ H^+ \}$$
 (2)

$$Eh = Eh^{0} - 59 \cdot lgFe_{aq}^{2+} - 177 \cdot pH$$
 (3)

式中: { $Fe_{aq}^{2+}$ }和{ $H^+$ }分别代表  $Fe_{aq}^{2+}$ 和  $H^+$ 的活度; *R* 是 理想气体常数; *T* 是绝对温度; *F* 是法拉第常数。

# 2.1.2 介导物质的添加顺序

在应用介导电位法测定 Fe<sup>2+</sup>-针铁矿非均相体 系 Eh 时,除了背景电解质 (氯化钾) 以及缓冲物质 (MOPS) 以外,还包括 Fe<sup>2+</sup><sub>aq</sub>、可溶的介导物质以及固 相的针铁矿。而在 Fe<sup>2+</sup>-针铁矿非均相体系与工作电 极之间建立平衡时,介导物质的添加顺序是否会对 Eh 的测定产生影响仍需要进行探讨,故进一步开展 了介导物质、Fe<sup>2+</sup><sub>aq</sub>、针铁矿三者不同的添加顺序下的 Eh 测定。在针铁矿的悬浮体系中同时添加一定浓度 的 Fe<sup>2+</sup>和介导物质,然后平衡 24h 连接电极测试 (标 记为①);在针铁矿悬浮体系中加入 Fe<sup>2+</sup>平衡 24h,然 后连接电极开始测试,在开始测试 5min 后再加入介 导物质 (标记为②);在针铁矿悬浮体系中先添加一定 浓度的 Fe<sup>2+</sup>平衡 2h,然后加入介导物质平衡 22h,之 后连接电极开始测试 (标记为③)。由图 1 中 c 和 d 易知,在添加顺序①和③的电位测定过程中,两者之 间的差异很小,均能快速达到平衡,平衡时间小于 5min。而在添加顺序②的实验过程中,CMV 的加入 引起电位值的上升,但随之立即下降,且在较短时间 内 (约 10min)达到平衡。相比于 CMV,测试过程中 AQS 的加入却没有观察到上述现象。

综合比较图 1 中 c 和 d 的结果, 发现介导物质 的添加顺序对 Fe<sup>2+</sup>-针铁矿非均相体系与工作电极之 间平衡的建立影响不大, 因此可以根据实际需要, 灵 活选取介导物质的添加顺序以及介导物质、Fe<sup>2+</sup>和 针铁矿之间的平衡时间。在本文后续的介导电位实 验中, 选取同时添加 Fe<sup>2+</sup>和介导物质, 并平衡 24h 的 实验操作条件。

# 2.2 非介导电位法测定 Fe<sup>2+</sup>-针铁矿非均相体系的 Eh

考虑到本文合成的纳米针铁矿粒径较小,且针 铁矿具有较好的导电性,所以进一步通过非介导电 位法测定了  $Fe_{aq}^{2+}$ 针铁矿非均相体系的 Eh。如图 2 所示,在限制的实验条件下,非介导法 Eh 达到平衡 的时间较长。当测定时间为 1h 以后才能获得准确 的相对平衡电位。且发现  $Fe_{aq}^{2+}浓度越低,越有利于$ 针铁矿与工作电极之间平衡的建立。当 pH 为 6,平 $衡时 <math>Fe_{aq}^{2+}浓度为 0.75mmol/L 时,达到平衡后测定的$ Eh 为-90mV,与估算值 (-56mV) 相差较小;当 pH $为 7,平衡时 <math>Fe_{aq}^{2+}浓度为 0.38mmol/L 时,达到平衡后$ 测定的 Eh 为-211mV,与估算值 (-215mV) 非常接近。

# 2.3 电极对电位法测定 Fe<sup>2+</sup>-针铁矿 非均相体系 Eh 的影响

2.3.1 电极表面的钝化

工作电极 (铂电极) 不是绝对惰性的, 在测试过 程中其表面易形成氧化膜或吸附其他物质。为了判 定电极表面状态对电位法测试 Eh 的影响, 本文选取 了一根表面已经部分钝化 (形成了黑色的氧化膜) 的 铂电极标记为旧电极, 开展 pH 为 7、平衡时 Fe<sup>2+</sup><sub>aq</sub>浓 度为 0.38mmol/L 时 Fe<sup>2+</sup><sub>ac</sub>+针铁矿非均相体系 Eh 的测







定,并与表面未形成氧化膜的铂电极(记为新电极) 进行对比,如图3中a、b和c所示。结果表明:新电 极和旧电极的测试均具有较好的重现性,两次测试 结果比较接近。从建立平衡所用的时间来看,旧电



图3 电极钝化及电极预处理时间对电位法测定 Fe<sup>2+</sup>-针铁矿非均相体系 Eh 的影响: (a) 不加介导物质; (b) 加入 CMV; (c) 加入 AQS; (d) 电极预处理时间对介导电位法测定 Fe<sup>2+</sup>-针铁矿非均相体系 Eh 的影响 (AQS 为介导物质)

Fig. 3 The effect of electrode passivation and electrode pretreatment time on the determination of Eh in Fe<sup>2+</sup><sub>aq</sub>-goethite heterogeneous system by potentiometric methods: (a) Without the addition of mediator; (b) Addition of CMV; (c) Addition of AQS; (d) The effect of electrode pretreatment time on the determination of Eh in Fe<sup>2+</sup><sub>aq</sub>-goethite heterogeneous system using mediated potentiometry (AQS as the mediator).

极表面氧化膜的形成严重阻碍了工作电极与针铁矿 之间平衡的建立。添加介导物质后,旧电极与针铁 矿之间平衡建立所用的时间也比新电极长,但是两 者之间的差异较小。其次,对比发现在非介导和介 导电位法中,旧电极测试得到的结果均与新电极的 结果具有很大差异,说明电极表面氧化膜的形成对 Eh 的测定影响非常大。因此,在应用电位法测试非 均相体系 Eh 时,应该确保工作电极表面的活性,铂 电极表面一旦形成了氧化膜,应对表面氧化膜进行 处理或更换新电极。

#### 2.3.2 电极的预处理时间

此外,在Eh连续测定过程中,工作电极具有一 定的"记忆效应",即后续的测试结果可能是之前测 试结果的叠加值,从而引起实验误差<sup>[29]</sup>。因此,在 每次测定前均需要对铂电极进行预处理。以往的研 究中采用酸洗法对电极表面进行清洗,并浸泡在 3mol/L氯化钾溶液中以恢复铂电极内参比液的浓度, 然而文献中对酸洗法以及氯化钾溶液浸泡所用的时 间没有严格进行说明<sup>[19]</sup>。为了严格控制 Eh 测定 的准确性以及尽可能地较少实验测试时间,本文进 一步探讨了电极预处理时间对 Eh 测定的影响,采取 的电极预处理时间分别为: 酸泡 3h, 氯化钾溶液浸 泡 12h,标记为①;酸泡 1h,氯化钾溶液浸泡 1h,标记 为②; 酸泡 3h, 氯化钾溶液浸泡 3h, 标记为③。 如图 3d 所示,发现三次的测定结果具有很好的重现 性,测定结果之间的差值不超过15mV,说明电极预 处理时间对 Eh 测定的影响不大,后续的测定实验中 均采用酸泡 1h、氯化钾浸泡 1h 对电极进行处理。

# 2.4 介导电位法与非介导电位法测定 Eh 的准确性 比较

为了进一步对比介导和非介导电位法测定 Fe<sup>2+</sup> 针铁矿非均相体系 Eh 的优缺点,本文从平衡所用的 时间、测定结果的稳定性以及准确度三个方面进行 对比。首先,介导物质的加入明显缩短了工作电极 与针铁矿之间建立平衡的时间,说明介导物质的加入可以缩短 Eh 测定的时间,比非介导法具有优势。 其次,对比了两种方法中理论值与实验值之间的差 异,如表 1 所示。结果表明,在介导法中,当理论值 处于介导物质的介导范围时,如使用 CMV 和 AQS 作为介导物质时,得到的实验值与理论值差异较小 (不超过 40mV)<sup>[14]</sup>,说明实验值有效。而当理论值 超出介导物质的介导范围时,如用 Ru 作为介导物质 时,得到的实验值与理论值差异大,说明 Eh 值可能 存在偏差。故介导法中介导物质的正确选取有利于 得到准确的 Eh。在非介导法中,实验值与理论值之 间的差异较小,说明实验值有效,即使用非介导法可 以得到准确的 Eh。

因此,使用介导电位法测定非均相体系的 Eh 时, 达到平衡所用的时间较快,可以在 10min 内完成 Eh 的测试,但需要根据待测体系可能的 Eh 来选择合适 的介导物质,以确保实验测定的准确性;使用非介导法 时,应该要延长平衡建立的时间,以确保得到较为准 确的 Eh。故在电位法测定矿物非均相体系 Eh 的实 验中,可以根据矿物性质和测试需求等实际情况来 决定是否添加介导物质测定矿物非均相体系的 Eh。

### 3 实际应用

#### 3.1 实际岩心样品 Eh 的测定

本实验分别应用非介导法和介导法测定实际岩 心样品的 Eh,如图 4 所示。在非介导电位法中,固相 介质与工作电极之间的平衡很难建立,在测定的 6h 内仍未达到平衡。进一步,根据非介导法电位的结 果,估计该实际样品的 Eh 低于-200mV。选取 CMV 作为介导物质进行介导电位法的测量,在此过 程中 Eh 很快达到平衡,由此证明了介导物质的加入 有利于固相介质与工作电极之间的平衡快速建立, 即介导电位法可用于实际岩心样品 Eh 的测定。

表 1 不同 pH 和 Fe<sup>2+</sup>浓度下应用介导电位法与非介导电位法测定 Eh 的对比

Table 1 Comparison of Eh values obtained by mediated and non-mediated potentiometric method under different pH and  $Fe_{aq}^{2+}$  concentrations.

实验条件	非介导法 Eh 测定值 (mV)	介导法 Eh 测定值 (mV)			Eh 理论值	差异 (mV)			
		Ru	CMV	AQS	(Eh <sup>0</sup> =804mV)	非介导法	Ru	CMV	AQS
$Fe_{aq}^{2+}$ 0.75mmol/L, pH 6	-90	+21	/	/	-56	-34	77	/	/
Fe <sup>2+</sup> <sub>aq</sub> 0.38mmol/L, pH 7	-211	/	-176	-185	-215	+4	/	+39	+30

注:"/"表示未取得实验测定值。



#### 图4 实际岩心样品还原电位 (Eh) 的测定

Fig. 4 The measurement of reduction potential (Eh) for actual rock core sample.

#### 3.2 合成纳米针铁矿 Eh<sup>0</sup> 的测定

矿物的标准氧化还原电位 (Eh<sup>0</sup>) 与矿物的热稳 定性、结晶度和粒径等物理化学性质密切相关,这些 因素决定了矿物的氧化还原能力<sup>[30]</sup>。在特定的化 学条件下 (温度和质子浓度等因素),根据能斯特方程 以及 Eh<sup>0</sup>就可以得到矿物非均相体系的 Eh,从而预 测该体系的氧化还原能力,判断其对环境介质中铬、 硝基苯、三氯乙烯等污染物还原转化的影响<sup>[17,31]</sup>, 因此获得纯矿物的 Eh<sup>0</sup>非常重要。特别地,根据电 位法测定的 Eh 与能斯特方程进行多元线性拟合就 可得到 Eh<sup>0</sup>。考虑到本文合成的针铁矿粒径较小,导 电性能好,在较短时间内可以与工作电极之间建立 平衡,故本文使用非介导法测定不同 pH 和 Fe<sup>2+</sup>浓度 下 Fe<sup>2+</sup>针铁矿非均相体系 Eh,并根据式 (3) 和最小 二乘法多元线性拟合得到针铁矿的 Eh<sup>0</sup>,如图 5 所示。

根据式 (3),  $Fe_{aq}^{2+}$ 针铁矿非均相体系 Eh对 lg{ $Fe_{aq}^{2+}$ }和 pH项的斜率理论值分别为-59mV和 -177mV,所以将图 5的斜率固定为理论斜率值 -59mV进行拟合, Gt-200、Gt-700和Gt-1000拟合 曲线的决定系数 ( $R^2$ )分别为 0.91、0.89和 0.87,所有 拟合曲线的  $R^2 \ge 0.87$ ,具有较好的拟合结果,说明反 应符合能斯特方程。进一步固定 pH项的斜率为 -177mV,计算得到 Gt-200、Gt-700和Gt-1000的 氧化还原电位理论值 ( $Eh^0$ )分别为 815、802和 782mV,与文献报道的针铁矿的  $Eh^0$ 值 (768~ 844mV)相符<sup>[28,31]</sup>。因此,非介导电位测量法可以 应用于不同  $Fe_{aq}^{2+}$ 浓度下  $Fe_{aq}^{2+}$ 针铁矿非均相体系氧化 还原电位的测定,据此可表征  $Fe_{aq}^{2+}$ 和铁氧化物共存 非均相体系的氧化还原能力,并进一步评估和预测 非均相体系参与的污染物衰减速率。

综上,应用电位法测定铁氧化物体系 Eh 时应根



图5 纳米针铁矿体系的还原电位 (Eh) 与 Fe<sup>2+</sup>浓度 (应用 非介导电位法测定)

Fig. 5 The relationship between the potential value (Eh) of nano goethite system and the concentration of  $Fe_{aq}^{2+}$  (using non-mediated potentiometry).

据样品性质来决定选取介导电位法或非介导电位法; 在介导法电位测量过程中,还应根据 Eh 范围选取合 适的介导物质,以确保电位测量结果的准确性。

#### 4 结论

通过介导和非介导电位法测定了 Fe<sup>2+</sup>+针铁矿</sup>非均相体系的 Eh,并对实验条件进行优化,对比了两种电位法测定 Fe<sup>2+</sup>-针铁矿非均相体系 Eh 的差异。结果表明,在测定过程中,工作电极的表面状态、合适的介导物质的选择以及针铁矿-工作电极间平衡的建立对获得准确的 Eh 值十分关键。此外,介导法可以缩短测定时间,但需要选择合适的介导物质;非介导法达到平衡的时间较长,需确保工作电极与待测物质之间平衡的建立。在此基础上,本文采取非介导法测定了不同条件下 Fe<sup>2+</sup>-针铁矿非均相体系的 Eh,并根据能斯特方程和最小二乘法多元线性拟合得到不同粒径针铁矿的 Eh<sup>0</sup>,与 Eh<sup>0</sup>文献报道值相符,验证了方法的可行性。

介导和非介导电位法均能直接测定 Fe<sup>2+</sup>+针铁 矿非均相体系的 Eh,为应用电化学方法快速测定稳 态铁氧化物非均相体系 Eh 的测定提供方法学参考, 也为预测 Fe<sup>2+</sup>-铁氧化物非均相体系参与的污染物衰 减速率提供了理论支撑。但是,铁氧化物的类型以 及结晶度可能影响电位法的实用性,如亚稳态的水 铁矿会在 Fe<sup>2+</sup>的催化作用下发生晶相转化,在后续 的研究中建议进一步探讨不同类型铁氧化物非均相 体系 Eh 的测定方法。另外,原位快速测定实际土壤 和岩心等混合矿物样品氧化还原电位的电化学分析 法,应重点考虑及完善。

— 413 —

# Determination of the Redox Potential for Aqueous Fe(II)-Goethite Heterogeneous Systems by Potentiometric Method

NIU Aiyu<sup>1,2</sup>, LI Xin<sup>1,2</sup>, LIU Fei<sup>1,2</sup>, YANG Shanshan<sup>1,2\*</sup>

- (1. Key Laboratory of Groundwater Conservation of Ministry of Water Resources (In Preparation), China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;
- 2. Beijing Key Laboratory of Water Resources & Environmental Engineering, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

#### HIGHLIGHTS

- (1) The determination of redox potential for  $Fe_{aq}^{2+}$ -goethite heterogeneous systems both by mediated and nonmediated potentiometric method was valid.
- (2) The surface state of the working electrode, selection of suitable mediators, and equilibrium between goethite and the working electrode were crucial for obtaining accurate Eh.
- (3) Eh<sup>0</sup> of goethite with the size of 200, 700 and 1000nm is 815, 802 and 782mV, respectively.

**ABSTRACT:** The redox properties of  $Fe_{aq}^{2+}$ -iron oxide heterogeneous systems play an important role in the environmental behaviors of heavy metal and organic pollutants. However, the determination of Eh for heterogeneous systems is still challenging due to the redox equilibration between the electrode and suspension is sluggish. In this study, goethite was chosen as the representative of iron oxide in the aquifer. Both mediated and non-mediated potential methods were conducted to obtain the Eh of  $Fe_{aq}^{2+}$ -goethite heterogeneous system through the optimizing of measurement conditions. Moreover, the effect of the working electrode surface state, the kind of mediators, and the equilibrium time on the Eh measurement were investigated. The results indicated that the working electrode surface state, the suitable mediators, and the establishment of equilibrium were crucial for obtaining accurate Eh. Compared with the non-mediated potentiometric method, the mediated method can shorten the determination time, but the appropriate mediator must be chosen. In non-mediated potential (Eh<sup>0</sup>) of goethite with different particle sizes was obtained, which demonstrated the practicability of this method. The results provide the method for the Eh measurement of mineral heterogeneous systems, and also provide theoretical support for predicting the pollutant abiotic attenuation rate induced by  $Fe_{aq}^{2+}$ -iron oxide heterogeneous systems.

KEY WORDS: dissolved bivalent iron; iron oxide; heterogeneous system; redox potential; goethite

# 参考文献

[1] 郭华明,高志鹏,修伟.地下水典型氧化还原敏感组分 迁移转化的研究热点和趋势[J]. 地学前缘, 2022, 29(3):64-75.
 Guo H M, Gao Z P, Xiu W. Typical redox-sensitive

components in groundwater systems: Research highlights and trends[J]. Earth Science Frontiers, 2022, 29(3): 64–75.

- [2] Kappler A, Bryce C, Mansor M, et al. An evolving view on biogeochemical cycling of iron[J]. Nature Reviews Microbiology, 2021, 19(6): 360–374.
- [3] Coyte R M, Vengosh A. Factors controlling the risks of cooccurrence of the redox-sensitive elements of arsenic, chromium, vanadium, and uranium in groundwater from the Eastern United States[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(7): 4367–4375.
- [4] Borch T, Campbell K, Kretzschmar R, et al. How electron flow controls contaminant dynamics[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(1): 3–6.
- [5] 姚远, 余光辉, 滕辉. 土壤铁氧化物-亚铁的相互作用及 其环境影响研究进展[J]. 土壤, 2023, 55(4): 718-728.
  Yao Y, Yu G H, Teng H. Soil iron oxide-ferrous interaction and its environmental effects: A review[J].
  Soils, 2023, 55(4): 718-728.
- [6] 胡敏,李芳柏,土壤微生物铁循环及其环境意义[J]. 土壤学报, 2014, 51(4): 683-698.
  Hu M, Li F B. Soil microbe mediated iron cycling and its environmental implication[J]. Acta Pedologica Sinica, 2014, 51(4): 683-698.
- [7] Kappler A, Schink B, Newman D K. Fe(Ⅲ) mineral formation and cell encrustation by the nitrate-dependent Fe(Ⅱ)-oxidizer strain bofen1[J]. Geobiology, 2005, 3(4): 235–245.
- [8] 罗伟嘉, 冯晨, 侯国华, 等. 铁氧化物-二价铁体系在潜流带低渗透区的氧化还原特性研究进展[J]. 岩矿测试, 2024, 43(2): 375-396.
   Luo W J, Feng C, Hou G H, et al. Progress on redox

characteristics of an iron oxide-ferrous system in the hyporheic zone[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(2): 375–396.

- [9] 谷春云,廖高明,邓一荣,等.FeS 介导下的 1,2-二溴乙烷非生物 自然衰减[J].中国环境科学,2023,43(9):4632-4638.
  Gu C Y, Liao G M, Deng Y R, et al. The abiotic natural attenuation of 1, 2-dibromoethane mediated by FeS[J]. China Environmental Science, 2023, 43(9): 4632-4638.
- [10] 廖高明, 马杰, 谷春云, 等. 污染场地卤代烃非生物自 然衰减研究进展[J]. 环境科学研究, 2021, 34(3):

742-754.

Liao G M, Ma J, Gu C Y, et al. Research progress on abiotic natural attenuation of halogenated hydrocarbons at contaminated sites [J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34(3): 742–754.

- [11] Cardenas-Hernandez P A, Anderson K A, Murillo-Gelvez J, et al. Reduction of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) by the hematite-aqueous Fe(II) redox couple[J].
   Environmental Science & Technology, 2020, 54(19): 12191–12201.
- [12] 王娜, 王家松, 曾江萍, 等. 重铬酸钾和高锰酸钾电位 落差法测定砂岩型铀矿氧化还原电位的探讨[J]. 岩矿 测试, 2022, 41(5): 806-814.
  Wang N, Wang J S, Zeng J P, et al. Determination of redox potential of sandstone-type uranium ore by potential drop methods of potassium dichromate and

potassium permanganate [J]. Rock and Mineral Analysis,

 [13] Neumann A, Hofstetter T B, Luessi M, et al. Assessing the redox reactivity of structural iron in smectites using nitroaromatic compounds as kinetic probes[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(22): 8381–8387.

2022, 41(5): 806-814.

- [14] Aeschbacher M, Sander M, Schwarzenbach R P. Novel electrochemical approach to assess the redox properties of humic substances[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(1): 87–93.
- [15] Sander M, Hofstetter T B, Gorski C A. Electrochemical analyses of redox-active iron minerals: A review of nonmediated and mediated approaches [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(10): 5862–5878.
- [16] Aeppli M, Kaegi R, Kretzschmar R, et al. Electrochemical analysis of changes in iron oxide reducibility during abiotic ferrihydrite transformation into goethite and magnetite[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(7): 3568–3578.
- [17] 陈袁波, 邓思宇, 余珂, 等. 泥炭沼泽湿地土壤分解过 程中可溶性有机质氧化还原能力变化特征及其影响 机制[J]. 生态学报, 2020, 40(24): 8948-8957.
  Chen Y B, Deng S Y, Yu K, et al. Change and influence mechanism of the dissolved organic matter redox capacity during peat bog soil decomposition[J]. Acta Ecologica Sinica, 2020, 40(24): 8948-8957.
- [18] Kocur C M D, Fan D, Tratnyek P G, et al. Predicting abiotic reduction rates using cryogenically collected soil cores and mediated reduction potential measurements[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2019, 7(1): 20–26.

- [19] Gorski C A, Edwards R, Sander M, et al. Thermodynamic characterization of iron oxide-aqueous Fe<sup>2+</sup> redox couples[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(16): 8538–8547.
- [20] Shi Z, Nurmi J T, Tratnyek P G. Effects of nano zerovalent iron on oxidation-reduction potential[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(4): 1586–1592.
- [21] Aeppli M, Voegelin A, Gorski C A, et al. Mediated electrochemical reduction of iron (oxyhydr-) oxides under defined thermodynamic boundary conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(2): 560–570.
- [22] 李欣,杨珊珊,刘菲,等. 典型铁氧化物-Fe(II)<sub>aq</sub> 非均相 体系氧化还原电位的测定方法[J]. 分析化学, 2023, 51(12): 1935–1944.
  Li X, Yang S S, Liu F, et al. Detection of redox potential of typical iron oxide-Fe(II)<sub>aq</sub> heterogeneous system[J].
  Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2023, 51(12): 1935–1944.
- [23] Robinson T C, Latta D E, Leddy J, et al. Redox potentials of magnetite suspensions under reducing conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(23): 17454–17461.
- [24] Wang D, Crowe W E, Strongin R M, et al. Exploring the pH dependence of viologen reduction by α-carbon radicals derived from Hcy and Cys[J]. Chemical Communications, 2009(14): 1876–1878.

- [25] Villacis-Garcia M, Ugalde-Arzate M, Vaca-Escobar K, et al. Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes[J]. Boletin De La Sociedad Geologica Mexicana, 2015, 67(3): 433–446.
- [26] Tamura H, Goto K, Yotsuyanagi T, et al. Spectrophotometric determination of iron(II) with 1, 10phenanthroline in the presence of large amounts of iron(III)[J]. Talanta, 1974, 21(4): 314-318.
- [27] Fultz M L, Durst R A. Mediator compounds for the electrochemical study of biological redox systems a compilation[J]. Analytica Chimica Acta, 1982, 140(1): 1–18.
- [28] Roden E E. Geochemical and microbiological controls on dissimilatory iron reduction[J]. Comptes Rendus Geoscience, 2006, 338(6-7): 456-467.
- [29] Teasdale P R, Minett A I, Dixon K, et al. Practical improvements for redox potential (Eh) measurements and the application of a multiple-electrode redox probe (MERP) for characterizing sediment *in situ*[J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 367(1-3): 201–213.
- [30] Chen G, Thompson A, Gorski C A. Disentangling the sizedependent redox reactivity of iron oxides using thermodynamic relationships[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2022, 119(40): 1–10.
- [31] Stewart S M, Hofstetter T B, Joshi P, et al. Linking thermodynamics to pollutant reduction kinetics by Fe<sup>2+</sup> bound to iron oxides[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(10): 5600–5609.