

壤 pH&氧化还原监测系统



一、 应用：

测定土壤的氧化还原电位，有助于了解土壤的通气、还原程度，为种植农作物种类起到重要的指导作用。土壤 pH 值和氧化还原特性也是湿地净化功能的特征指标。

然而，长期、原位野外连续测量 pH 值和氧化还原电位一直是应用领域的瓶颈。本系统介绍的直接埋设于土壤中、连续监测 pH 值和氧化还原电极来自德国科隆大学和德国巴伐利亚环境保护局的研制和应用（参见后附文献）。

二、 系统组成：

标配：

数据采集器、PH 和氧化还原电极、控制模块、参比电极、无线数据传输、数据管理服务，供电，机箱支架及附件等。

可选传感器：

土壤水份、土壤温度、土壤电导率、土壤水势等

三、 土壤 pH&氧化还原电极

(一) 特点：

pH 电极：

- 首例原位监测土壤 pH 的电极
- 适合长期野外埋设
- 使用于实验室和大田监测
- 抗冻、耐用、维护少
- 长期使用测试过
- 特殊模块用于连接数采
- 与氧化还原电极共用一个连接模块

- 抗累积老化

Redox 电极：

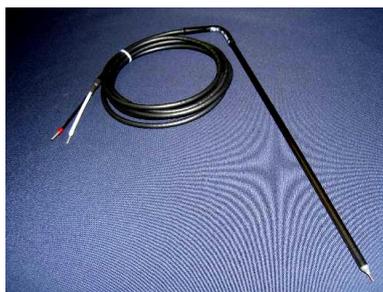
- 大田土壤中连续测量 Redox potential (EH)，甚至在饱和状态下。
- 因体积小，也可以用于实验室、土柱和盆栽试验。



土壤 pH 电极



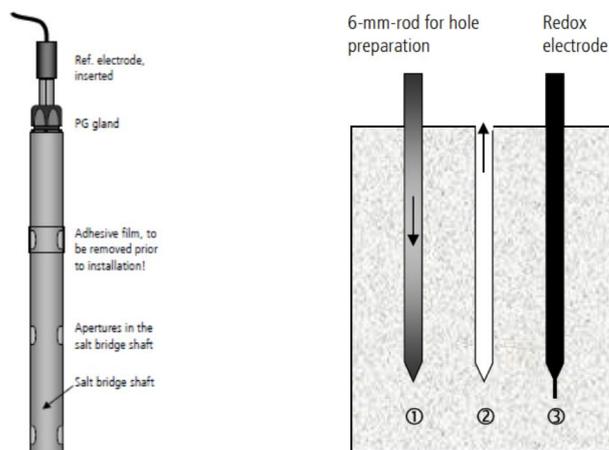
土壤氧化还原电极(大田)



土壤氧化还原电极(室内)

(二) 工作原理:

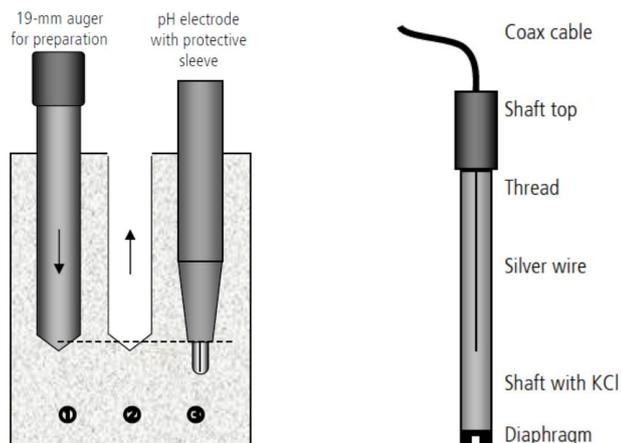
土壤 pH 电极是一个双电极设计，一个作为参比 (Ag/AgCl) 电极。为了防止电解液流失导致的老化加速，将参比电极放入含 KCl 的盐桥中，盐桥与土壤有电连接。该电极与氧化还原电极的电路相同，可接入同一个模块。



pH 电极安装

参比电极带盐桥大田使用

土壤的氧化还原电位是mv级变化量。与铂金头接触的很少量土壤即可完成测量，此铂金头直径只有1mm，长5mm。参比电极是由盐桥连接的Ag/AgCl，可用V级电压表或输入阻抗高的数采进行测量。



氧化还原电极安装

参比电极

(三) 技术指标:

pH 电极:

- 1、 输出: -175到+ 175 mV 等于 pH10到pH 4 (pH 7即0 mV)
- 2、 尺寸: 直径6mm, 管长80mm
- 3、 保护套管: 直径20mm
- 4、 保护套管长: 最长1m
- 5、 缆线: 2米, 可定制

参比电极:

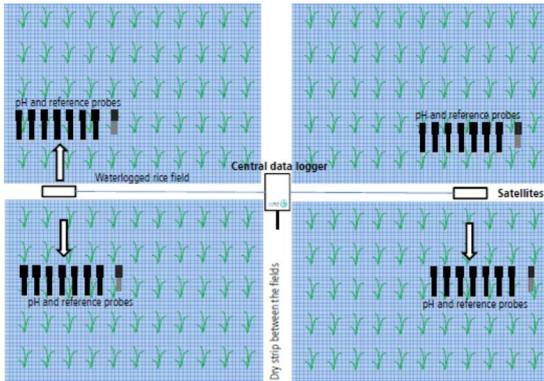
- 1、 电解质电极: 3 M KCl
- 2、 材料结构: 陶瓷隔膜, PVC管
- 3、 大田尺寸: 直径12mm, 长110mm, 盐桥直径25mm, 盐桥长400mm

4、室内尺寸: 直径6mm, 长80mm, 盐桥直径12mm, 盐桥长120mm

氧化还原电极:

- 1、mV级信号
- 2、铂金头: 直径1mm, 长度5mm
- 3、管: 碳纤维, 直径6mm
- 4、参比电极: 直径12mm, 管长120mm
- 5、控制模块: 范围 ± 1250 mV, 分辨率0.1 mV, 精度3mV

(四) 布设:



大田布设方法



左边是氧化还原电极, 右边是参比电极



实验室研究氧化还原电位、压力、温度对氧化还原过程的影响

四、 数据采集器

数据记录仪简单, 稳定, 可靠, 在测量和控制方面能满足广泛的需求, 可用于生态数据观测, 农业研究, 气象站监测, 环境监测, 过程监测, 工业控制等领域。

同时具备低功耗的优势, 体现在传感器测量、直接/远程通讯连接、数据分析、外部设备控制、数据和程序存储等方面。设备采用金属外壳屏蔽射频干扰, 具备精密时钟、C语言编程、数据处理和分析等功能。

特点:

- 具有简单实用的上位机调试软件
- 电脑 USB 端口直连
- 具备快速模拟量测量功能 (1000Hz)
- 24 位 A/D 转换, 8 通道高精度模拟测量
- 可以接入 0-10V/0-20mA 标准工业信号



- 具有光耦隔离的 8 路 DI，4 路 CI，16 路 DO 可用于工业控制
- RS485 接口可连接扩展模块
- 一体式以太网端口
- 支持 U 盘下载数据
- 具有 4 路 SDI-12 接口，1 路 RS232，2 路 RS485
- 内置 4G 无线通讯模块和 WIFI 模块
- 支持 RTU/TCP 协议
- 支持云平台



系统支架:

两种支架可供选择，三角支架（图一）和十字底座支架（图二），建议根据场地条件选择:

- 1、 三角支架，整体比较大气、平稳，适合安装在平整的场地中，整体高度约2.3米；
- 2、 十字底座支架，占地范围更小，适宜安装在林地或有坡度的场地中。

图一



图二



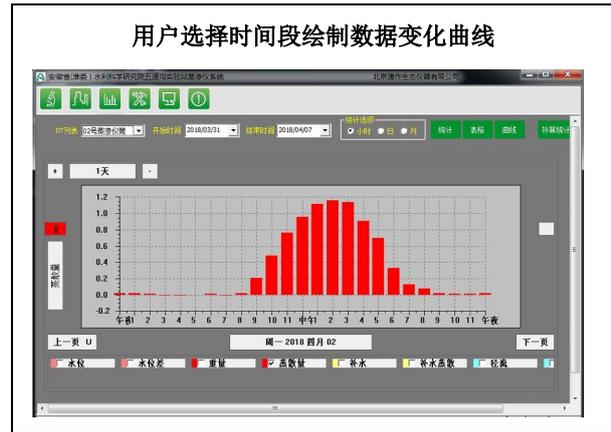
五、 数据传输和管理

该系统直接将数据传送到数据服务器上，通过对监测的生态环境因子的时序变化和相关性分析，确定监测对象的状态发展。服务器软件既可以作为独立的应用软件，运行在用户的服务器上；也可以运行在公司安全的服务器上，为多个用户提供数据接收服务，同时帮助用户监控野外测点硬件系统的运行状态。

本生态环境监测系统于 2010 年获得 ISO9001 质量认证书，至今全部通过专家的年度复核，确保系统集成的品质，用户采用用户名和密码登陆，只要能上网，就能浏览实时和历史数据

特点:

- 1、 生态环境信息以各种时间间隔（分钟、每小时、每天）发送到网站上。
- 2、 用户只要能上网，既可浏览实时数据。
- 3、 中心服务器中文界面，便于操作和管理
- 4、 提供多参数、实时或历史数据曲线图
- 5、 系统提供多站点地图显示



数据服务平台已为国内的客户服务多年，系统稳定、可靠。

六、 国内应用

2019年中科院9个所同步观测土壤剖面3层土壤氧化还原、pH值、水温电导率，2020年分别安装。



七、 国外典型应用:

(一) 在各种水分条件下土壤氧化还原电位对砷降解中其释放及形态的研究

Arsenic release and speciation in a degraded fen as affected by soil redox potential at varied moisture regime
H. Weigand ^a, T. Mansfeldt ^b, R. Bäuml ^c, D. Schneckenburger ^{d,1}, S. Wessel-Bothe ^e, C. Marb ^f
^a University of Applied Sciences Giessen-Friedberg, Department KMUB, 35390 Giessen, Germany
^b Department of Geography, University of Cologne, 50923 Cologne, Germany
^c Department of Geography, Friedrich-Alexander-University Erlangen-Nürnberg, 91054 Erlangen, Germany
^d Institute for Geography, University of Augsburg, 86159 Augsburg, Germany
^e ecoTech Umweltmeßsysteme GmbH, 53129 Bonn, Germany
^f Bavarian Environment Agency, Josef-Vogl-Technology-Centre, 86167 Augsburg, Germany

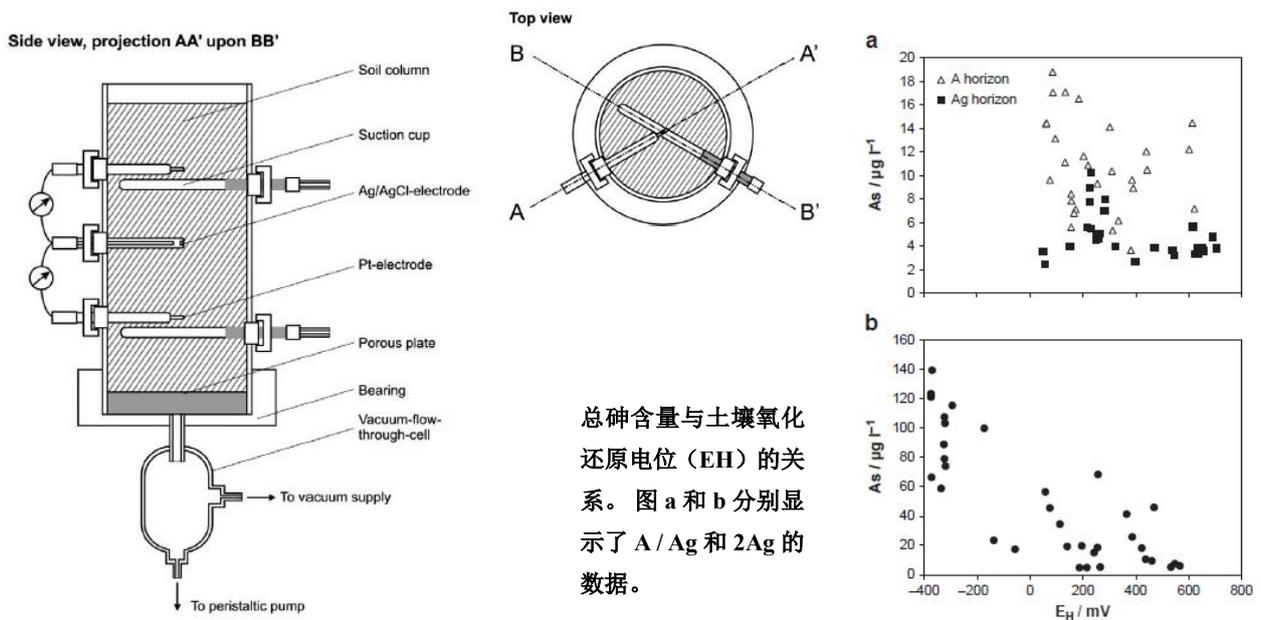
摘要:

土壤调查显示,在德国 Bavarian Molasse basin 盆地,土壤表层的 As 含量高达 1600 mg kg⁻¹。来自三级含水层 (the Tertiary aquifer) 的地下水似乎是 As 的主要来源。然而,其表层积累的原因尚不清楚。

本文着重研究了氧化还原过程对 As 再分配过程的影响。并且,进行了土壤柱实验——A (716 mg As kg⁻¹), Ag (293 mg As kg⁻¹) 和 2Ag (37 mg As kg⁻¹)。样品土样的 PH 值为 7.2。固定土柱配备了氧化还原电极和溶液取样器,并进行饱和及排水循环。采用施加压力的方法,对柱体下层进行模拟水位变化。这个过程是通过数字真空系统进行控制的。

在土壤水饱和后,氧化还原电位 (EH) 下降到最低值——A/Ag 为 0mV, 2Ag 水平为 -400mV。土壤排水导致氧化条件迅速恢复。在 A 和 Ag 水平上, As 总浓度低 (约为 20 μg l⁻¹), 与 EH 无关。相比之下, 2Ag 水平的 As 浓度在 5 和 140 μg/l 之间, 并在 EH 降低时反而增加。

然而,由于 As (III) 和 As (V) 在还原条件下都被检测到,所以 As 各种形态的分布没有显示与 EH 的趋势相关。在 2Ag 水平中 As 的高释放与 Fe (hydr) 氧化物中的低含量一致。在 A 和 Ag 层面,倍半氧化物的富集导致了 EH 对水饱和度的相对较低的敏感性,并加大了 As 的留存。因此,在 2Ag 层次中,As 在饱和条件的通过毛细管上升的释放,可能在表土中是稳定的。因此,表层土既可以作为过去和现在的 As 的研究样本。



总砷含量与土壤氧化还原电位 (EH) 的关系。图 a 和 b 分别显示了 A / Ag 和 2Ag 的数据。

参考文献:

1. Mansfeldt, T. (2003): In situ long-term redox potential measurements in a diked marsh soil; J. Plant Nutr. Soil Sci., 166, 210-219.
2. Mansfeldt, T. (2004): Redox potential of bulk soil and soil solution concentration of nitrate, manganese, iron, and sulfate in two Gleysols; J. Plant Nutr. Soil Sci., 167, 7-16.
3. Weigand H., T. Mansfeldt, S. Wessel-Bothe & C. Marb (2005): Bulk soil redox potential and arsenic speciation in the pore water of fen soils; in W. Skierucha & R.T. Walczak (eds.): Monitoring and modelling the properties of soil as a porous medium: the role of soil use; International conference, Lublin; 44-46.

(二) 沼泽土壤中氧化还原电位的动态比较研究

—— 1990-1993 Vs 2011-2014

研究背景

确定土壤的氧化还原状态,并且识别氧化还原过程是一直以来的研究热点,已经持续了 80 多年 (1920

开始, Gillespie)。我们可以通过在土壤中安装惰性金属电极(例如铂, Pt)和参比电极(例如银/氯化银, Ag/AgCl),来评估现场氧化还原的空间和时间分布。然后可以使用电位器来确定电极之间的电位差,用以产生以 mV 为单位的读数(Patrick et al., 1996)。这个读数称为氧化还原电位(EH)。EH 值,影响着有效温室气体释放的过程,控制营养物质和污染物的迁移,并改变土壤形成。因此,对临时水饱和土壤中的 EH 动力学的研究,对于相关从业者来说是重要的,例如处理湿地重建或评估相关的生物地球化学过程。

在本研究中,我们在德国北部 Polder Speicherkoog 进行试验。1989 年 11 月至 1993 年 10 月,每周进行的手动 EH 读数。2010 年 11 月至 2014 年 10 月,按小时进行自动的 EH 读数。每个读数都是从永久安装的 Pt 电极获得的。我们对两次测量试验进行了对比研究,并都测量了土壤化学和物理性质。本文的研究目标为:1) 评估土壤(24 年内形成史)的 EH 动态变化;2) 高频率监测 EH 值的益处;3) 通过对 2100 年气候水平衡(CWB)的预测,来应对气候变化的影响,以评估这些沿海沼泽地区的土壤以及 EH 动态变化的未来情况。

结论

要对土壤生物地球化学过程的全面了解,这意味着需要有对氧化还原状态的认识。土壤化学(OC 含量, FeS, pH)和物理性质(体积密度, 孔隙度),被认为是动态沼泽生态系统中的瞬态。通过这个研究,显而易见的是,只有当 Pt 电极永久放置在土壤中,才能得到 EH 的动态变化;才可以区分 EH 的动态变化是由电极的重新安装,还是土壤性质的变化引起的。氧化还原电位,以间隔 hour 和 day 的测量结果,均匀地描述了氧化还原类分布。但是 week 和 month 的间隔测量,出现了信息丢失。研究结果表明,需要以 hour 的测量间隔,来测量计算 EH。这是因为 24 小时内的三个氧化还原阶段的波动是明显的。根据气象预报,增加蒸散量会导致夏季水位下降,同时也延长了土壤通气时间,延长了土壤条件氧化的时间和程度。这有利于和加速沼泽生态系统中的表土压实,并且对对氧化敏感的亚稳态矿物具有影响。

参考文献

- 1、Blume, H. P., Müller-Thomsen, U. (2007): A field experiment on the influence of the postulated global climatic change on coastal marshland soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 170, 145–156
- 2、Cornell, R. M., Schwertmann, U. (2003): *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses.* Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- 3、Dorau, K., Gelhausen, H., Espörr, D., Mansfeldt, T. (2015): Wetland restoration management under the aspect of climate change at a mesotrophic fen in Northern Germany. *Ecol. Eng.* 84, 84–91.
- 4、Fiedler, S. (2000): In Situ Long-Term-Measurement of Redox Potential in Redoximorphic Soils, in Schüring, J., Schulz, H. D., Fischer, W. R., Böttcher, J., Duijnsveld, W. H. M. (eds.): *Redox: Fundamentals, Processes and Applications.* Springer, Heidelberg, Germany.
- 5、De Brouwere, K., Smolders, E., Merckx, R., 2004. Soil properties affecting solid – liquid distribution of As(V) in soils. *European Journal of Soil Science* 55, 165 – 173
- 6、Fiedler, S., Vepraskas, M. J., Richardson, J. L. (2007): Soil Redox Potential: Importance, Field Measurements and Observations, in Sparks, D. L. (ed.): *Advances in Agronomy.* Elsevier Academic Press Inc, San Diego, USA, pp. 1–54.
- 7、German Meteorological Service (2009): *Daten der Klimastationen des Deutschen Wetterdienstes,* Offenbach, Germany.
- 8、IUSS Working Group WRB (2014): *World Reference Base for Soil Resources 2014.* World Soil Resources Reports. 106, FAO, Rome, Italy.
- 9、Mansfeldt, T. (2003): In situ long-term redox potential measurements in a dyked marsh soil. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 166, 210–219.
- 10、Mansfeldt, T. (2004): Redox potential of bulk soil and soil solution concentration of nitrate, manganese, iron and sulfate in two Gleysols. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 167, 7–16.