

# 第一部分：水化学基础

## —氧化还原作用

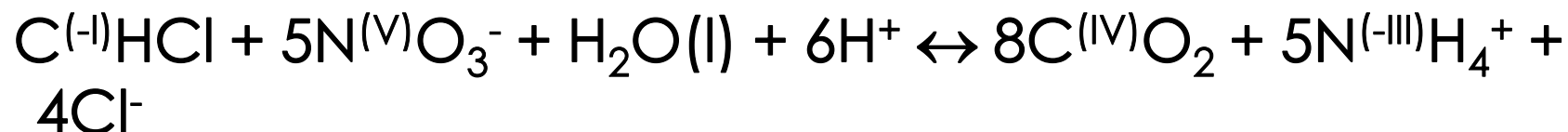
# 氧化还原反应



- ▶ 自然界一类重要的化学反应.
  - ✓ 氧化还原反应研究的是电子 ( $e$ ) 在反应物与生成物之间的转移问题
- ▶ 地下水中还有大量的变价元素和组分, 氧化-还原作用对于其迁移、富集至关重要
  - ✓ 氧化还原反应引起离(原)子电价的变化, 从而大大改变物质 (离、原子) 的溶解度、迁移特性及其他化学性质.  
例: 某些金属元素在一种氧化态比另一种氧化态下更易溶解和迁移:  
Cr(VI)较之 Cr(III); U(VI)较之U(IV).
  - ✓ 这些特性被应用于污染治理和成矿研究中。
- ▶ 地下水污染治理许多依赖于生物氧化-还原作用

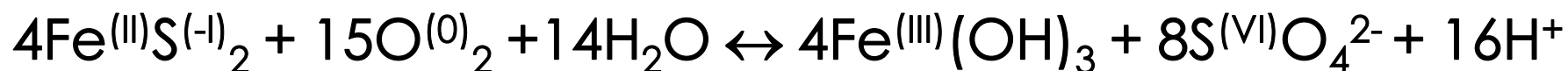
例2：地下水中微生物通过加速氧化或还原作用，去除污染物：

氯乙烯的氧化：



例3：金属硫化物的氧化导致形成酸性水：

黄铁矿的氧化：



质子在水溶液中可以以自由离子形式存在，电子则不能。水溶液中任何一种组分失去的电子，必然被另一种组分所得到。

# 氧化半反应式



- ▶ 化学反应中，物质失去电子的反应为氧化反应，而此物质称为还原剂；物质得到电子的反应称为还原反应，该物质称为氧化剂。
- ▶ 在反应中氧化和还原反应同时发生，氧化剂和还原剂同时存在，因此称为氧化还原反应。



- ▶ 两个半反应分别如下



# 标准氧化还原电位

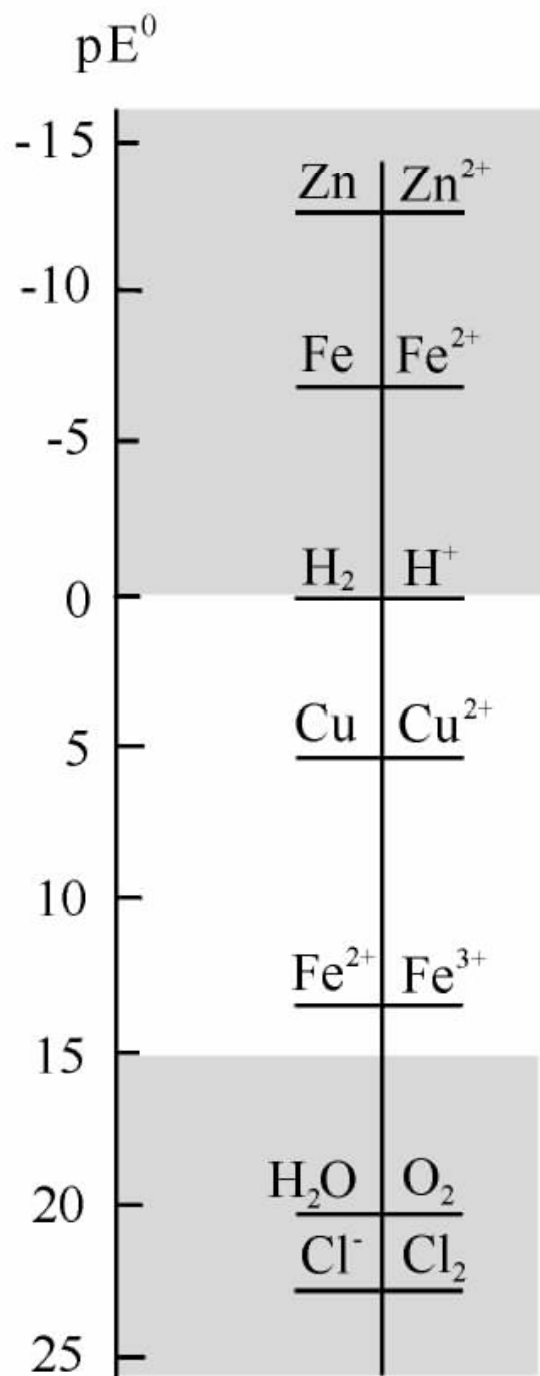


- ▶ 定义：在标准状态下，金属与含有该金属离子且活度为1mol的溶液相接触的电位称为金属的标准电极电位（以氢的标准电极电位为零测定）。又称标准氧化还原电位（符号 $E^0$ ，单位：V）。
- ▶ 每个半反应都有它的 $E^0$  值：



- ▶ 两个半反应分别如下





$pE^0$ 越大，氧化态是强氧化剂

$pE^0$ 越小，还原态是强还原剂

当这些电极处于同一体系中，且有充足的Cl<sub>2</sub>时

首先，Cl<sub>2</sub>与Zn反应，形成Zn<sup>2+</sup>和Cl<sup>-</sup>

然后，依次氧化Fe、H<sub>2</sub>、Cu、Fe<sup>2+</sup>

当Fe<sup>2+</sup>的量仍然不足时，将使H<sub>2</sub>O中的氧发生氧化，从而使H<sub>2</sub>O转化为O<sub>2</sub>，即：这时H<sub>2</sub>O已经不稳定了

反之，有充足的Zn，而Cu<sup>2+</sup>不足时，将还原H<sup>+</sup>，H<sub>2</sub>O同样不稳定

# 氧化还原电位



- 在实际系统中，参加氧化还原反应的组分活度一般不是1mol，该反应达到平衡时的电位为氧化还原电位，以Eh表示，单位V.
- Eh值与 $E^0$ 值和参加组分的活度有关，它们的关系用能斯特方程来表示：



$$\begin{aligned} Eh &= Eh^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \\ &= Eh^0 + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \end{aligned}$$

**R**：气体常数，8.314J/mol•K

**F**：法拉第常数，96.564KJ/V

**T**：绝对温度，K

**n**：反应中的电子数

在标准状态下，上式变为：

$$Eh = Eh^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

# 氧化还原电位



在达到反应平衡时， $E^0$ 值可按下式求得

$$E^0 = -\frac{\Delta G_r}{nF} = -\frac{\Delta G_r}{96.564n}$$

式中： $\Delta G_r$ 为标准自由能变化（kJ/mol）

利用热力学常数，就可以计算 $E^0$ 值。



# 电子活度



## 电子活度 (Electron Activity )

虽然在溶液中不存在自由电子，但为了计算和表达的方便，一些学者建议引入电子活度 (pE) 的概念，来代替氧化还原电位Eh：

$$pE = -\lg[e]$$

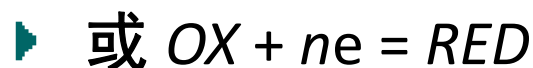
pE与Eh的关系为：

$$pE = \frac{F}{2.303RT} Eh$$

# 氧化还原电位与电子活度



## ▶ 半反应式（还原反应）



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b [e]^n}$$

$$-lg e = \frac{1}{n} lg K - \frac{1}{n} lg \left( \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right) = \frac{1}{n} lg K - \frac{1}{n} lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$pE = \frac{1}{n} lg K - \frac{1}{n} lg \frac{[Red]}{[Ox]}$$

# 氧化还原电位与电子活度



$$pE = \frac{1}{n} \lg K - \frac{1}{n} \lg \frac{[Red]}{[Ox]}$$

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} = \frac{RT}{nF} \ln K + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} = \frac{2.303RT}{nF} \left( \lg K + \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \right)$$

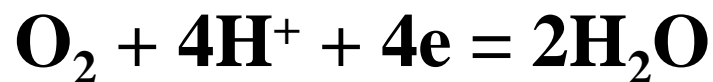
$$Eh = \frac{2.303RT}{F} \left( \frac{1}{n} \lg K + \frac{1}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \right) = \frac{2.303RT}{F} pE$$

$$pE = \frac{F}{2.303RT} Eh$$

标准状态下:

$$\left. \begin{aligned} pE &= 16.89 Eh \\ Eh &= 0.059 pE \end{aligned} \right\}$$

基于平衡常数求pE:



$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4 [\text{e}]^4} = 10^{83.1}$$

$$K = \frac{1}{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4 [\text{e}]^4} = 10^{83.1}$$

$$\text{pE} = 20.78 + \frac{1}{4} \lg P_{\text{O}_2} - \text{pH}$$

尽管溶液中有多组组分，但达到平衡时，只有一个pE(Eh)值。理论预测与实际的差别：复杂体系，一些缓慢的反应未达到平衡。Eh的测量

# Eh-Ph图的绘制

通常在等温状况下，以PH为横坐标，以Eh或pE为纵坐标，绘出Eh随PH变化的关系图，这种关系图叫作Eh-pH图或pE-PH图。

实际资料表明，不同环境中的天然水及其所含元素和化合物都有一定的Eh-PH范围。而且都不会超过水的稳定场。

# pE (Eh) - pH图



- ▶ pE值反映了体系中电子的丰度
  - ▶ 大量可被利用的电子将赋予体系一个还原环境
  - ▶ 缺乏可资利用的电子将赋予体系一个氧化环境
- ▶ pH值反映了体系中质子的丰度
  - ▶ 大量可被利用的质子将赋予体系一个酸性环境
  - ▶ 缺乏可资利用的质子将赋予体系一个碱性环境
- ▶ 电子带负电，质子带正电，二者呈消长关系
  - ▶ 氧化环境，电子丰度低（pE高），质子丰度高，pH值低
  - ▶ 还原环境，电子丰度高（pE低），质子丰度低，pH值高
- ▶ pE(Eh)-pH图，稳定场图
  - ▶ pH为横坐标，pE(Eh)为纵坐标，绘制出一定条件下给定体系中所有电极的pE(Eh)值随pH值的变化关系
  - ▶ 判定：氧化还原反应的方向；各组分的稳定状态

# 水的稳定场



$$\Delta G_r^0 = -474.28 \text{ kJ/mol} = -2.303RT \lg K_a$$

$$K = \frac{1}{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4 [\text{e}^-]^4} = 10^{83.1}$$

$$\text{pE} = 20.78 + \frac{1}{4} \lg P_{\text{O}_2} - \text{pH}$$

$$Eh^0 = 0.059 \text{ pE}^0 \quad \text{or} \quad \text{pE}^0 = 16.89 Eh^0$$

$$Eh = 1.23 + \frac{0.059}{4} \lg P_{\text{O}_2} - 0.059 \text{pH}$$

若令  $P_{\text{O}_2}=1$

$$\text{pE} = 20.78 - \text{pH}$$

$$Eh = 1.23 - 0.059 \text{pH}$$



$$\Delta G_r^0 = 0 \text{ kJ/mol} = -2.303RT \lg K_a$$

$$K = \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2 [\text{e}^-]^2} = 1$$

$$\text{pE} = -\text{pH} - \frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2}$$

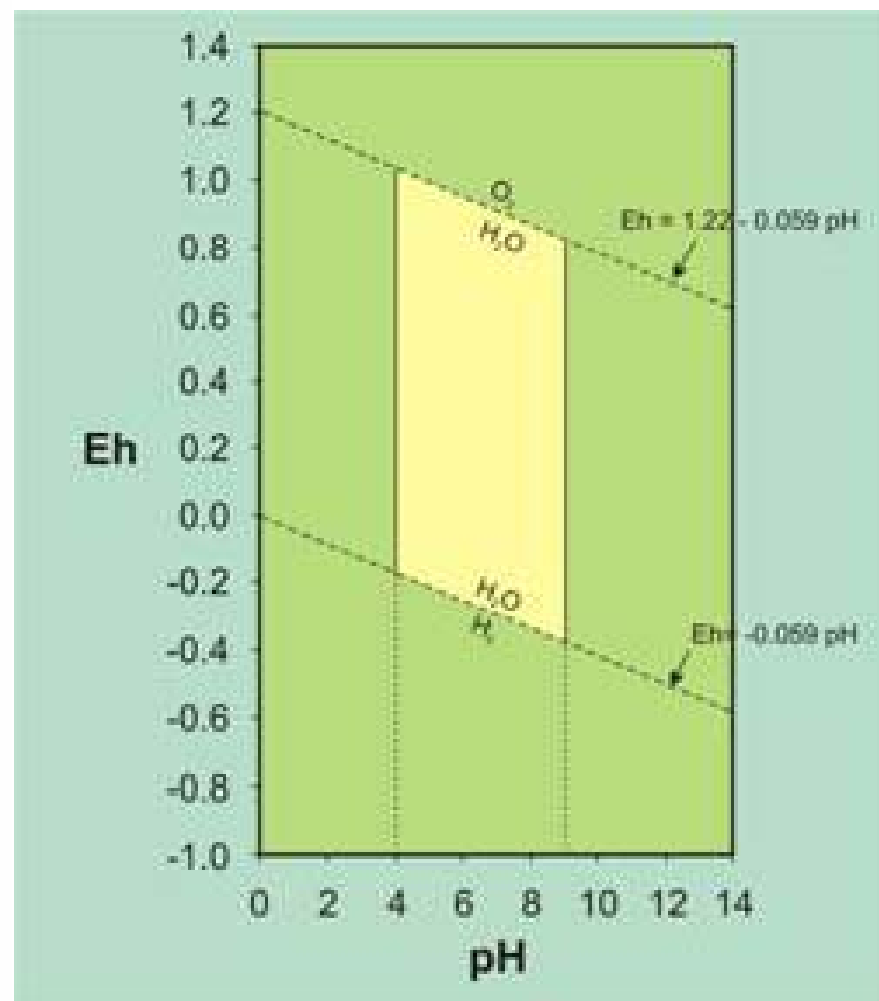
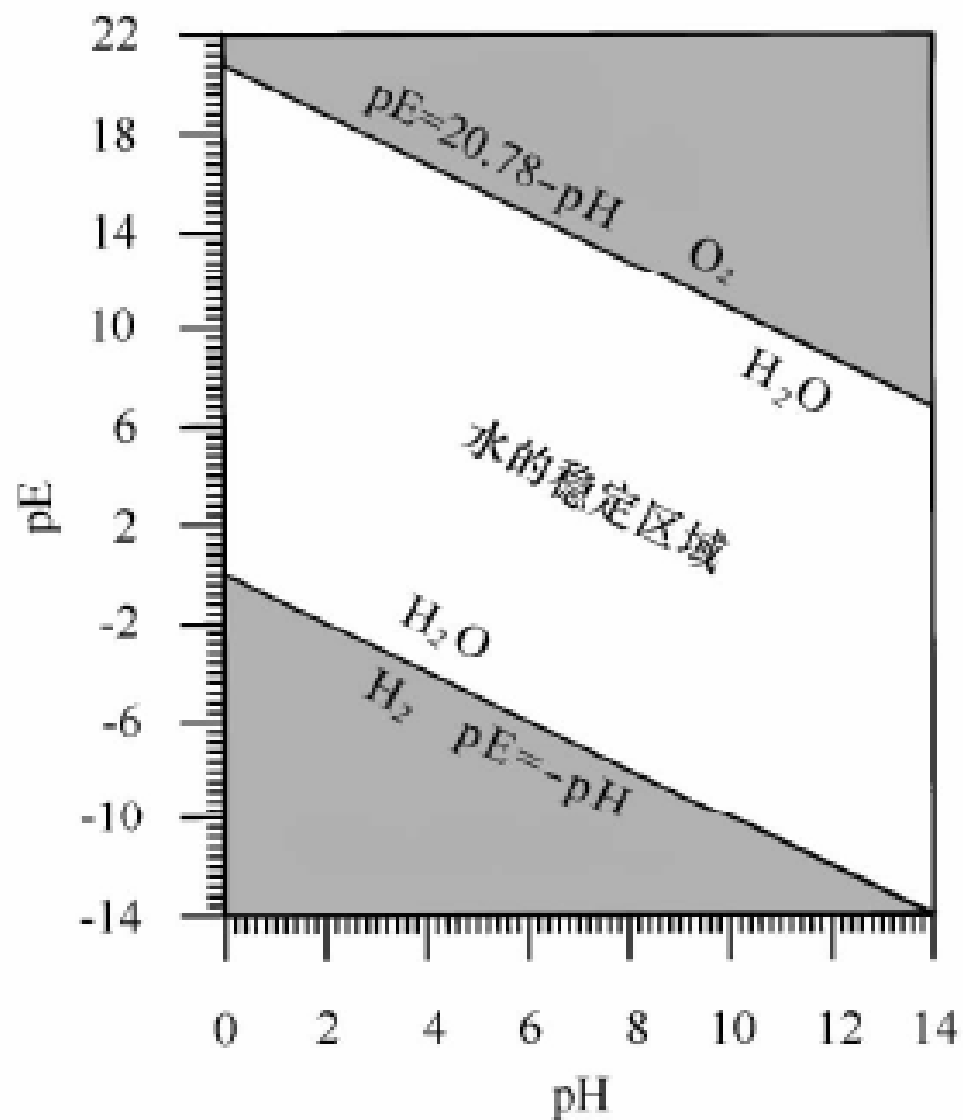
$$Eh = -0.059 \text{pH} - \frac{0.059}{2} \lg P_{\text{H}_2}$$

若令  $P_{\text{H}_2}=1$

$$\text{pE} = -\text{pH}$$

$$Eh = -0.059 \text{pH}$$

# 水的稳定场

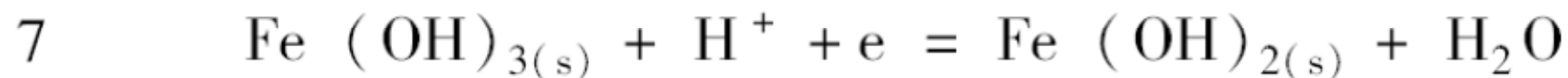
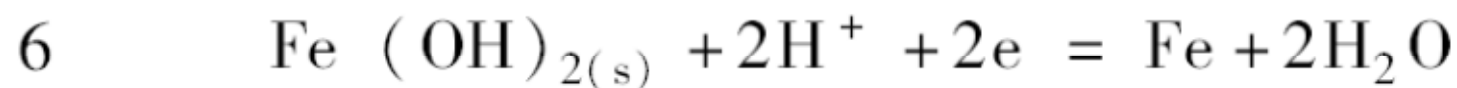
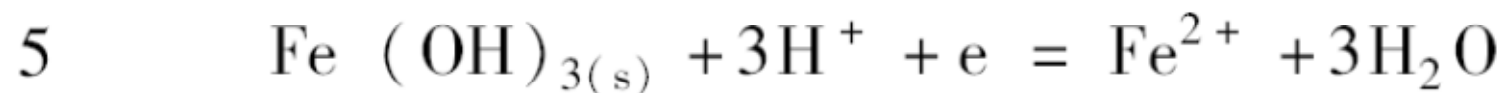
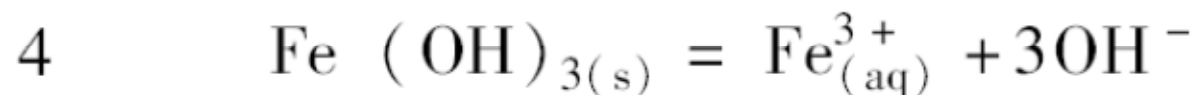
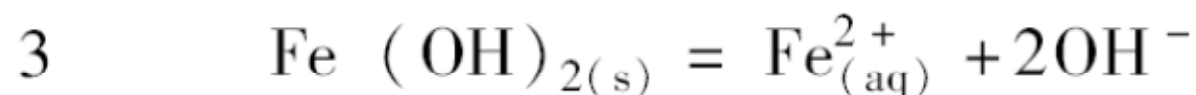
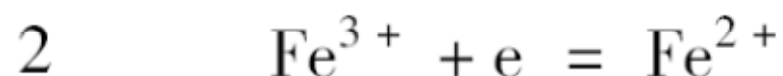
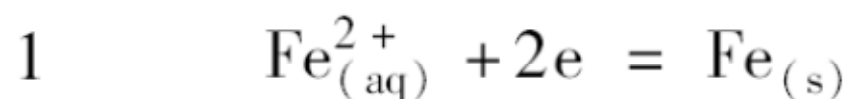




# pE (Eh) - pH图绘制: Fe-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>



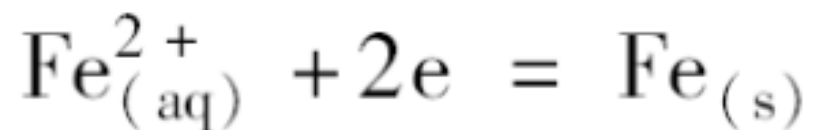
## ► 第一步 确定体系的化学反应



# pE (Eh) - pH图绘制: Fe-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>



## 第二步 绘制各反应的 pE(Eh)-pH 关系曲线



$$\text{Eh} = E^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}]}$$

$$\text{假定 } [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}]$$

$$\textcircled{1} \quad \text{Eh} = -0.41 (\text{V})$$

$$\textcircled{2} \quad \text{Eh} = 0.77 (\text{V})$$

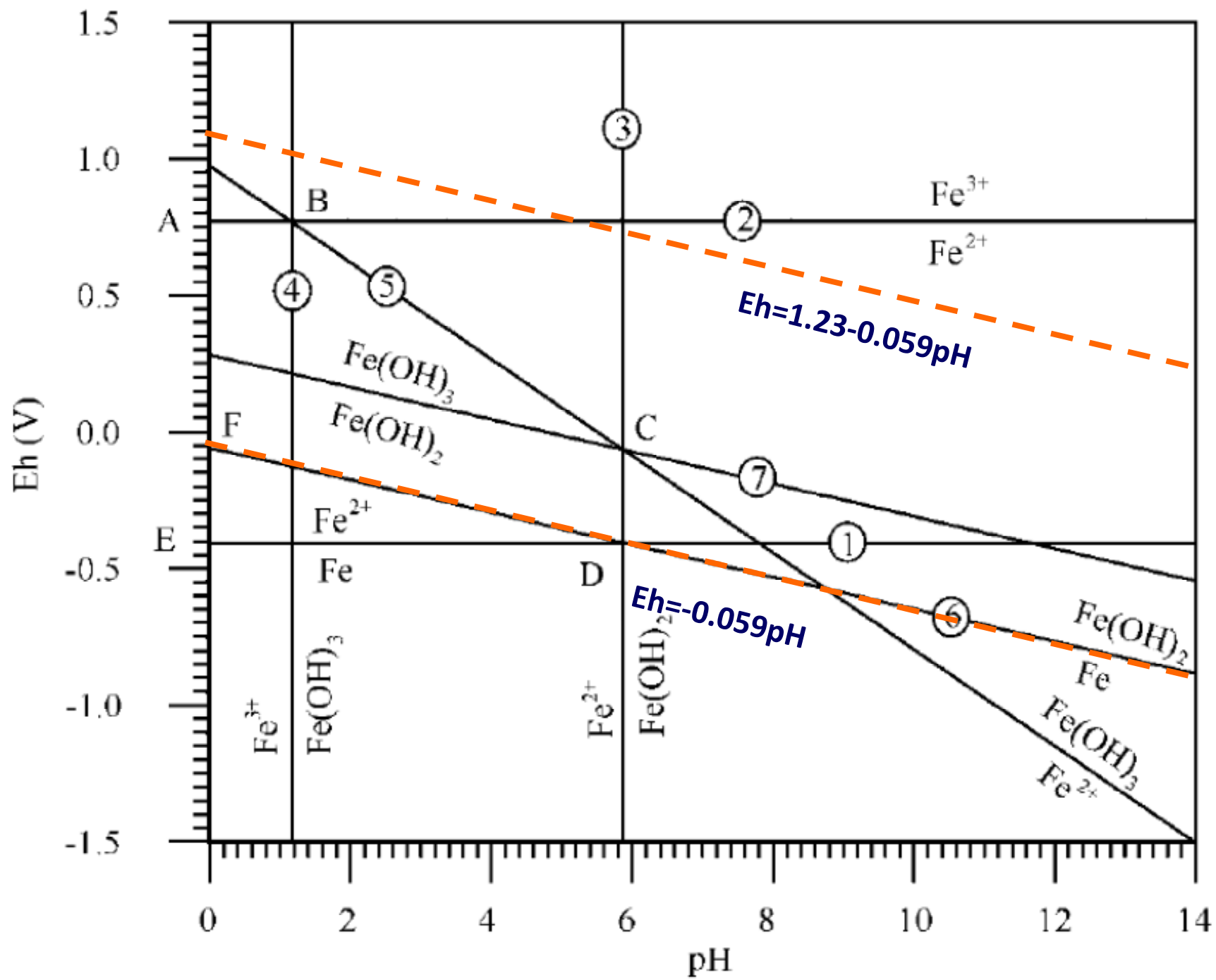
$$\textcircled{3} \quad \text{pH} = 5.86$$

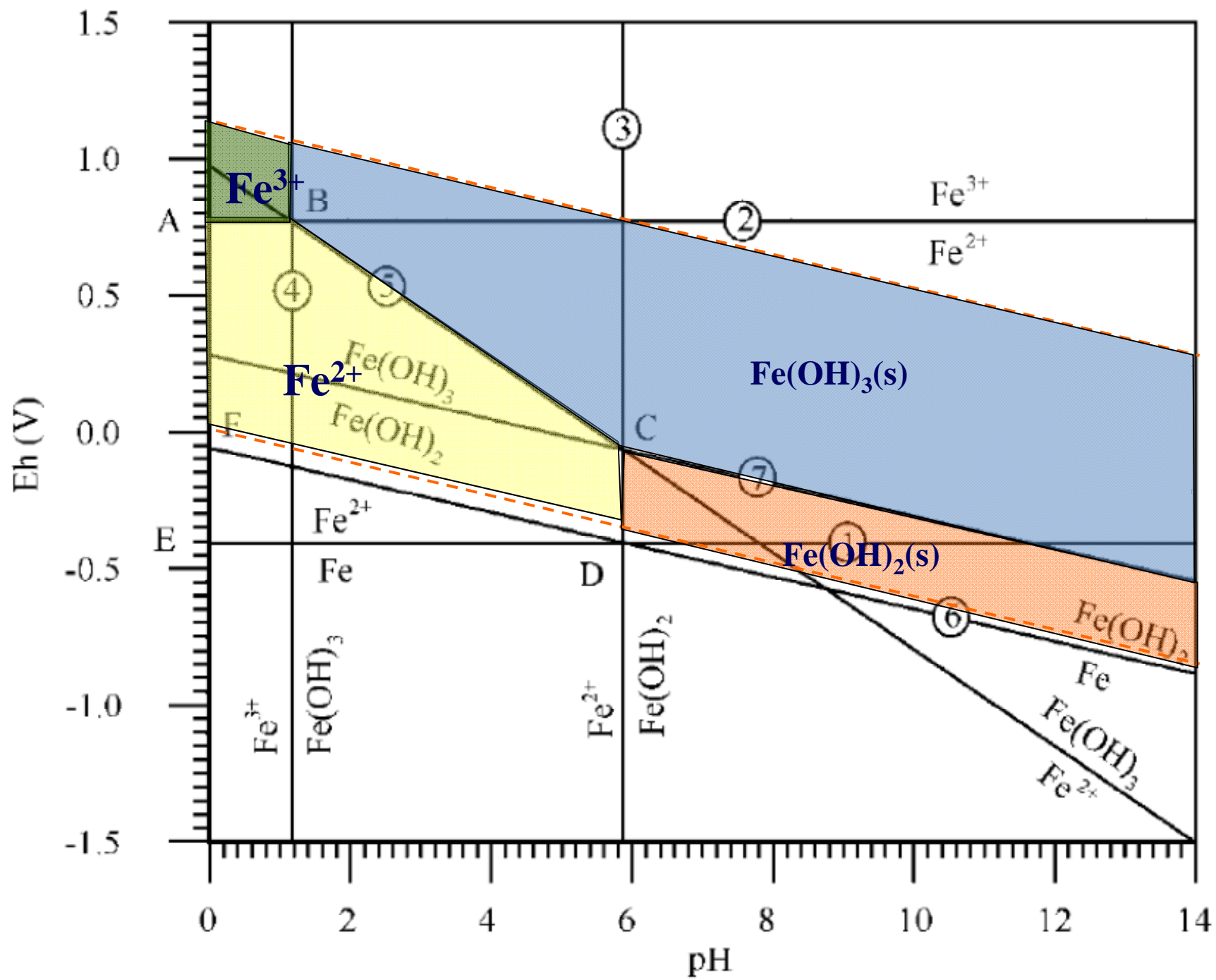
$$\textcircled{4} \quad \text{pH} = 1.16$$

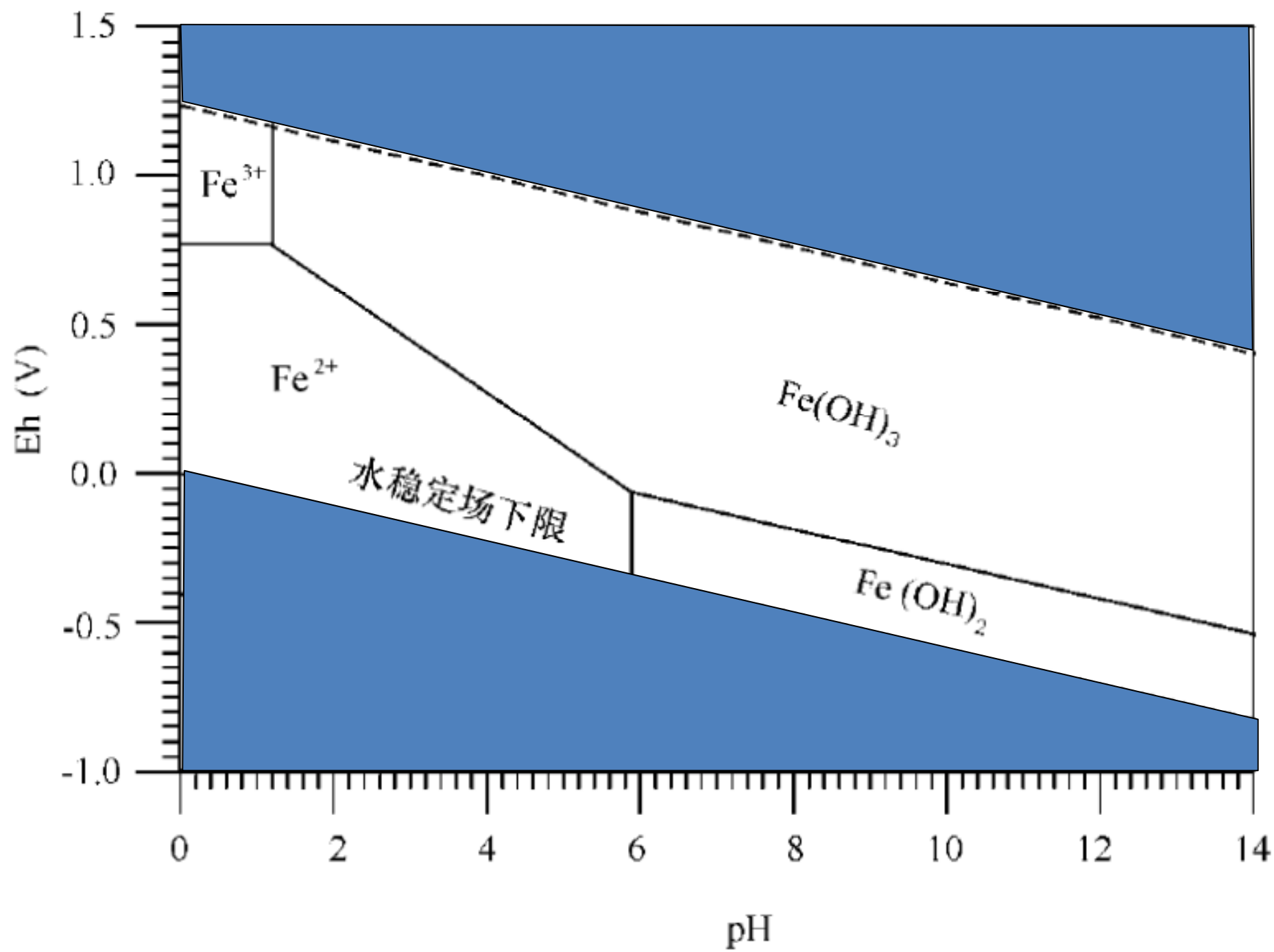
$$\textcircled{5} \quad \text{Eh} = 0.972 - 0.177 \text{pH}$$

$$\textcircled{6} \quad \text{Eh} = -0.06 - 0.059 \text{pH}$$

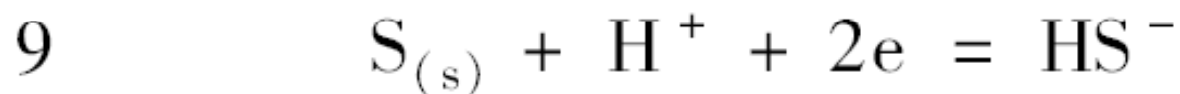
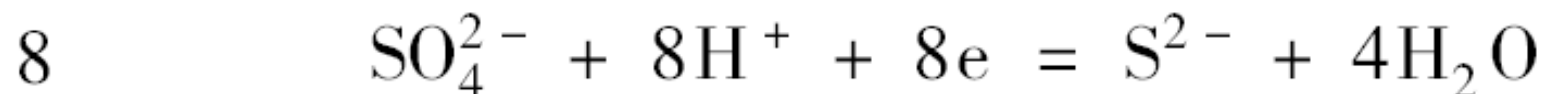
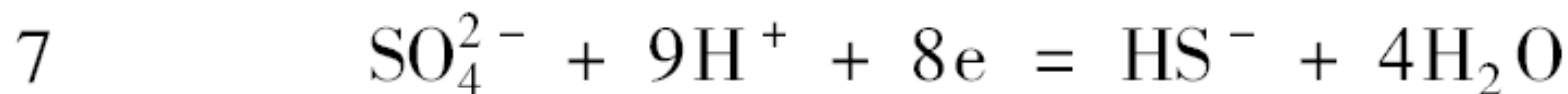
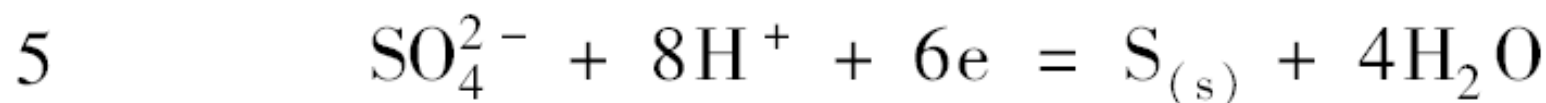
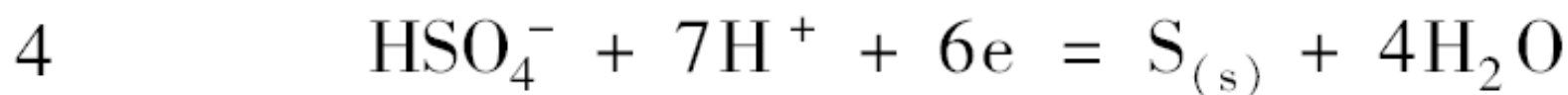
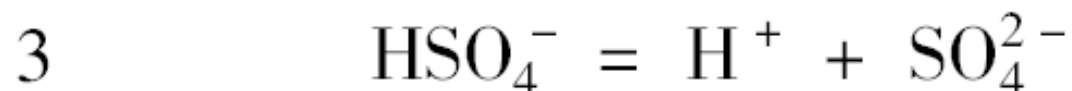
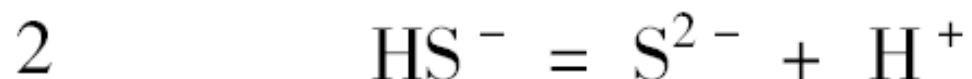
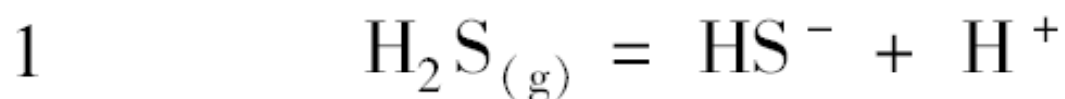
$$\textcircled{7} \quad \text{Eh} = 0.28 - 0.059 \text{pH}$$







## 4-7 4-6 pE (Eh)–pH图绘制: S–H<sub>2</sub>O–O<sub>2</sub>



## 4-7 4-6 pE (Eh) - pH图绘制: $S-H_2O-O_2$



①  $pH = 7$

②  $pH = 12.91$

③  $pH = 1.9$

④  $pE = 5.72 - 1.17pH$

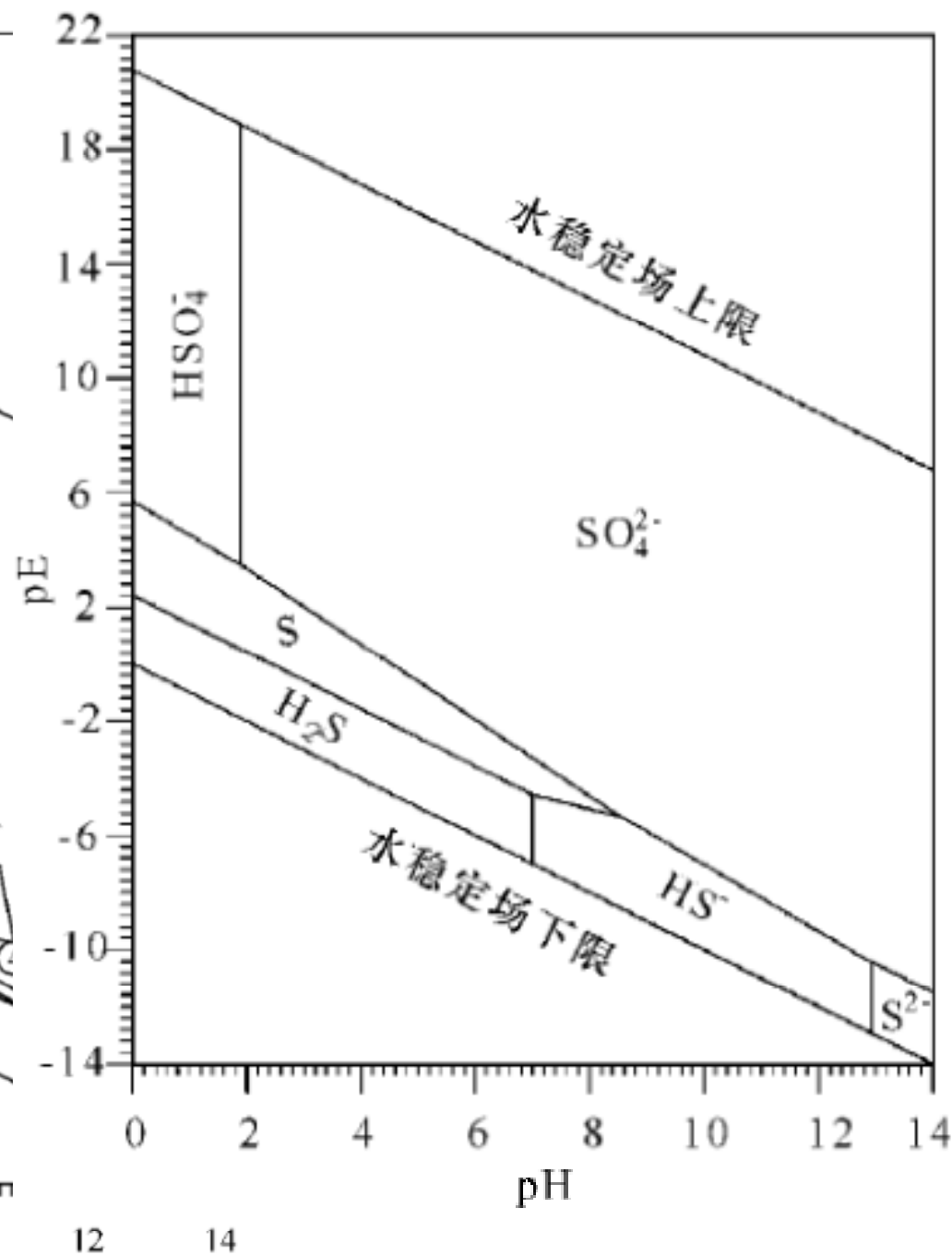
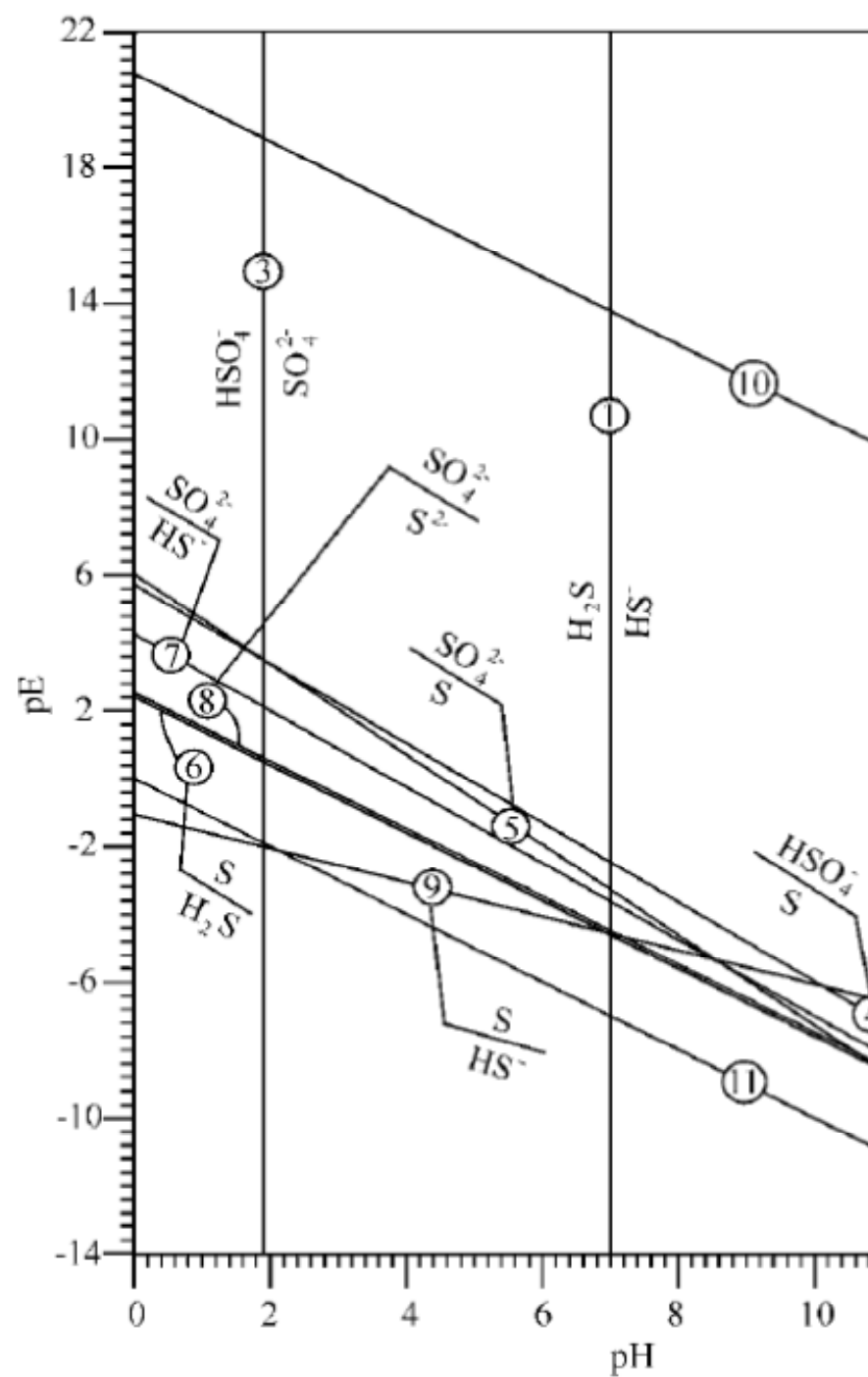
⑤  $pE = 6.03 - 1.33pH$

⑥  $pE = 2.44 - pH$

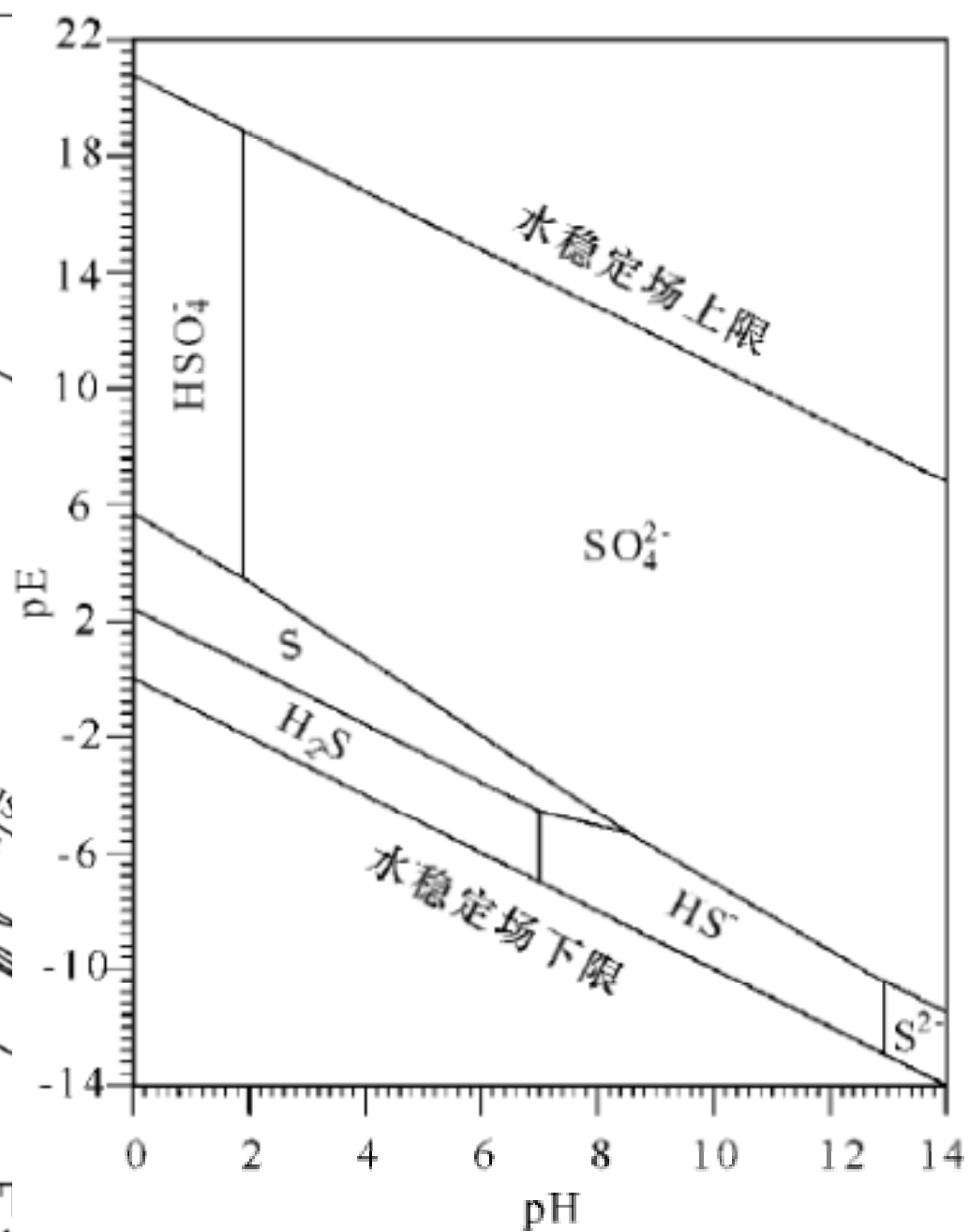
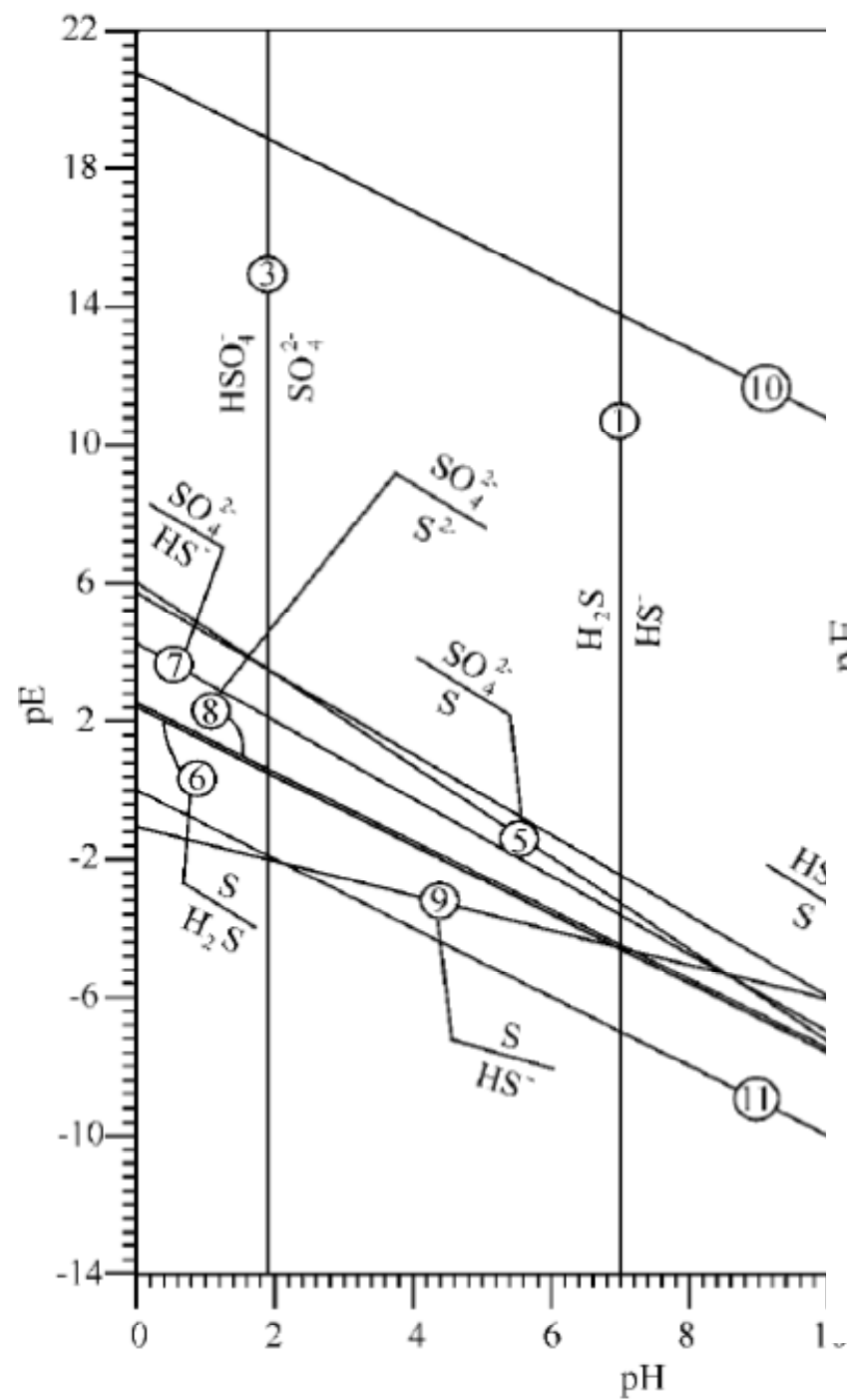
⑦  $pE = 4.253 - 1.125pH$

⑧  $pE = 2.52 - pH$

⑨  $pE = -1.06 - 0.5pH$

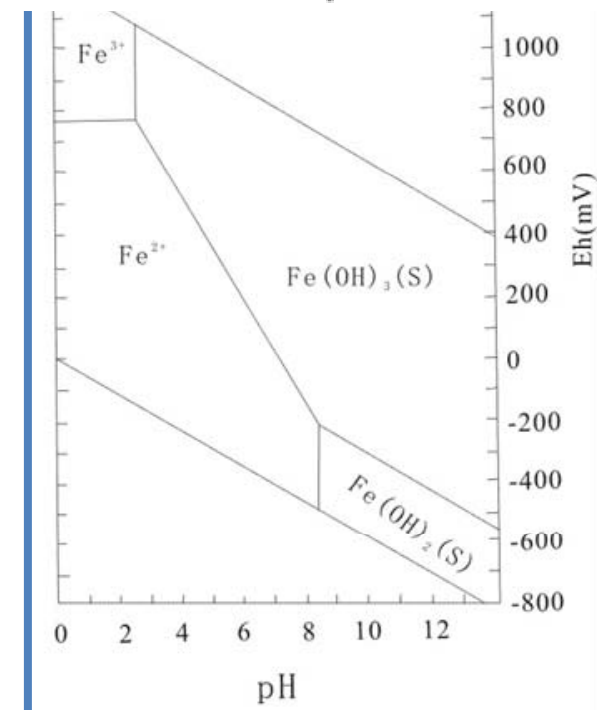
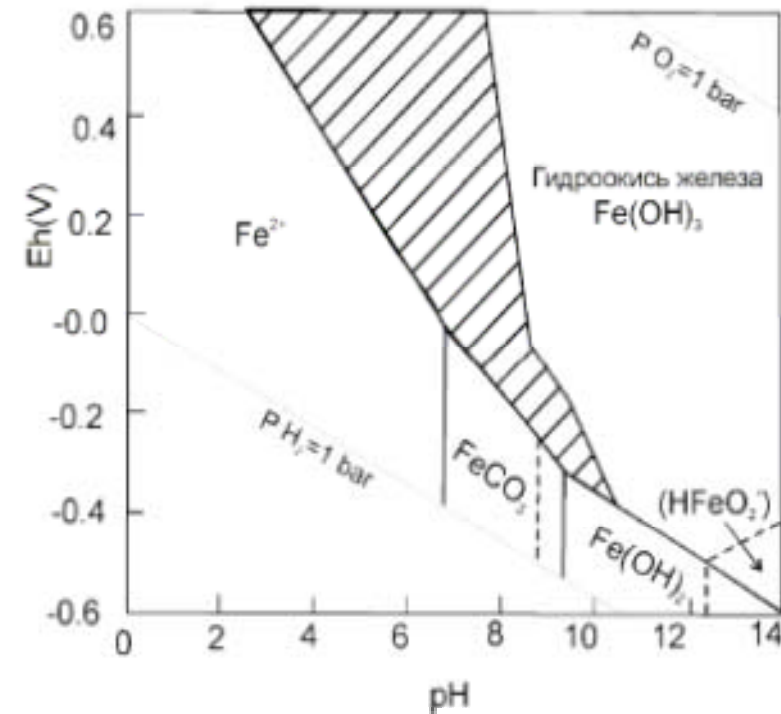






# 实例

- 1、一些含 $\text{Fe}^{2+}$ 较高的地下水，刚抽出来时，透明无色，不久，就出现红褐色的悬浮物，这就是Eh升高引起 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的结果
- 2、长期抽取含 $\text{Fe}^{2+}$ 较高的地下水的井，其过滤器往往产生堵塞，这是由于抽水过程中引起 $\text{CO}_2$ 逸散，地下水pH升高，引起 $\text{FeCO}_3$ 沉淀的结果



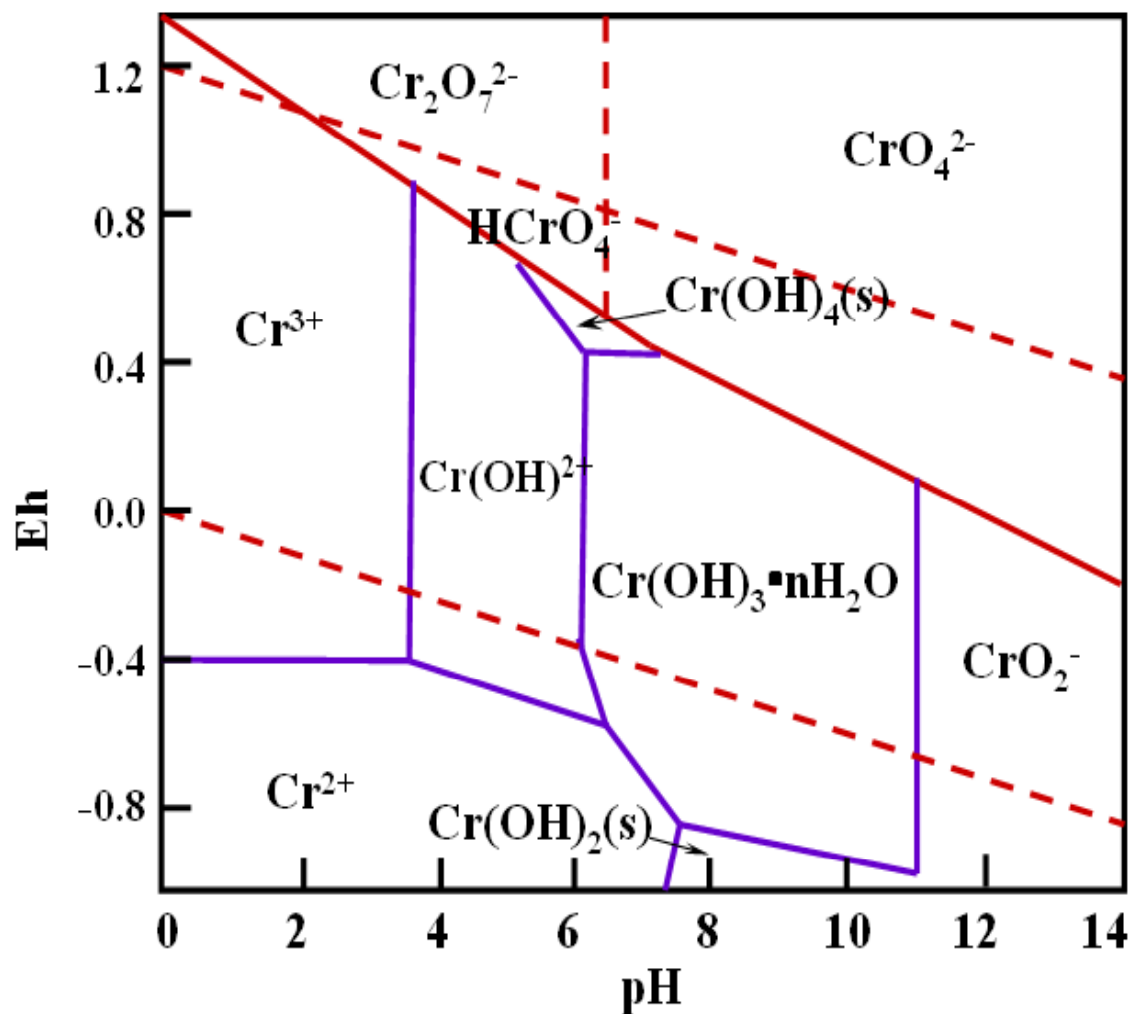


# 铬的存在形态

环境中主要以4种离子形态存在

Cr(III)形态即 $\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{CrO}^-$

Cr(VI)的形态, 即 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 $\text{CrO}_4^{2-}$





# Eh-pH图是一种简化的理想模型

- 所有的Eh-pH图都是代表标准状态下的稳定场范围，而实际情况常常偏离标准状态
- 野外实际观察到的Eh值并不与某种金属离子严格有关，而是众多离子的综合
- Eh-pH图的绘制并未考虑离子强度及离子络合的影响

# 地下水系统的主要氧化还原元素



- 氧化剂、还原剂

- 种类

- 无机·有机·微生物

- 按照氧化能力依次递减的顺序



- 按照还原能力依次递减的顺序



## 地下水中主要的氧化还原元素

**铁**  $\text{Fe} (0)$  ;  $\text{Fe}^{2+} (\text{II})$  ,  $\text{FeCO}_3 (\text{II})$  ,  $\text{Fe} (\text{OH})_2 (\text{II})$  ,  
 $\text{FeO} (\text{II})$  ;  $\text{Fe}^{3+} (\text{III})$  ,  $\text{Fe} (\text{OH})_3 (\text{III})$  ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{III})$

**氮**  $\text{N}_2 (0)$  ;  $\text{N}_2\text{O} (\text{I})$  ;  $\text{NO}_2^- (\text{III})$  ;  $\text{NO}_3^- (\text{V})$  ;  $\text{NH}_4^+ (-\text{III})$  ,  
 $\text{NH}_3 (-\text{III})$

**硫**  $\text{S} (0)$  ;  $\text{SO}_3^{2-} (\text{IV})$  ,  $\text{SO}_4^{2-} (\text{IV})$  ;  $\text{FeS}_2 (-\text{I})$  ;  $\text{H}_2\text{S} (-\text{II})$  ,  
 $\text{HS}^- (-\text{II})$  ,  $\text{FeS} (-\text{II})$

**锰**  $\text{Mn}^{2+} (\text{II})$  ,  $\text{MnCO}_2 (\text{II})$  ,  $\text{Mn} (\text{OH})_2 (\text{II})$  ;  $\text{Mn}^{4+}$   
 $(\text{IV})$  ,  $\text{MnO}_2 (\text{IV})$

**铬**  $\text{Cr} (\text{OH})^+ (\text{III})$  ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 (\text{III})$  ,  $\text{Cr} (\text{OH})_3 (\text{III})$  ;  $\text{CrO}_4^{2-}$   
 $(\text{IV})$  ,  $\text{HCrO}_4^- (\text{IV})$

**砷**  $\text{AsO}_3^{3-} (\text{III})$  ,  $\text{HAsO}_3^{2-} (\text{III})$  ,  $\text{As}_2\text{O}_3 (\text{III})$  ;  $\text{AsO}_4^{3-} (\text{V})$  ,  
 $\text{HAsO}_3^{2-} (\text{V})$  ,  $\text{FeAsO}_4 (\text{V})$

# 地下水系统中的氧化还原条件



## ▶ 消耗氧的氧化反应

- ▶ 进入系统的氧量与系统消耗的氧量的相对差异，决定着地下水的氧化还原环境：好氧（氧化）·厌氧（还原）

## ▶ DO

- ▶ 水温8℃时，DO的临界浓度0.01-0.7mg/L；25℃时，DO=9mg/L

- ▶ 个别氧化带的范围可扩展到地下5000-8000m

## ▶ Eh值是衡量地下水氧化还原状态的参数

- ▶ 测量电极选择；避免与大气接触；氧化-还原反应处于平衡状态

## ▶ 消耗氧的氧化反应

- ▶ S、Fe、N、Mn和黄铁矿的氧化作用

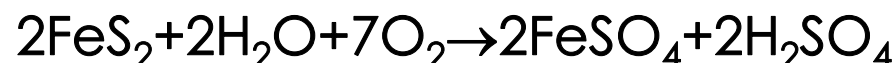
# 实例

- **3、一供水井井深91.5m，含水层为含黄铁矿的绢云母片岩。连续抽水13个月，水位下降36.5m，在这期间，水中 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度在13mg/L左右，变化不大。停抽4个月后，再次抽水时， $\text{SO}_4^{2-}$  =1330mg/L， $\text{Fe}^{2+}$ =365mg/L，pH=2.5；此后，水中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度不断降低，pH值升高，试解释这种现象出现的原因**



# 实例

- 这是地下水系统中典型的氧化还原过程
- 由于连续抽水13个月，水位下降很大，形成了一个水位降落漏斗区；在该漏斗区，原来的含水层变为包气带，地下水环境变为氧化环境，因此，绢云母片岩中的黄铁矿被氧化，其反应如下



- 停抽水期间，水位逐渐恢复，使第一次抽水形成的水位降落漏斗又充满水，黄铁矿氧化产生的 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{H}^+$ 进入水中，并溶解 $\text{FeSO}_4$ 。结果，在漏斗区内形成一个 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}^+$ 浓度高的局部污染晕
- 再次抽水时， $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}^+$ 浓度高的水首先被抽出，从而出现第一天水样中 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度高，pH值低的现象
- 随着抽水继续，原漏斗区外的水流入，与漏斗区的水混合，而产生 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}^+$ 浓度逐渐降低的现象

# 地下水系统的氧化还原条件



- ▶ 消耗有机物的氧化还原反应
  - ▶ 在某些缺氧的条件下，氧化还原反应仍可继续进行
    - ▶ 水中有含氧的阴离子，包气带、含水层有高价态铁锰氧化物
    - ▶ 水中或包气带还有大量有机物
    - ▶ 足够的营养物质为微生物提供能源，催化
    - ▶ 温度变化不至于破坏生物化学过程

序号	反应类型	反 应 式
1	好氧呼吸	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2	反硝化作用	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- = 5\text{HCO}_3^- + 2\text{N}_2 + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$
3	锰还原	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 (\text{s}) + 3\text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
4	铁还原	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe} (\text{OH})_3 (\text{s}) + 7\text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + 4\text{Fe}^{2+} + 10\text{H}_2\text{O}$
5	硫酸盐还原	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} = 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}^+$
6	甲烷发酵	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
7	质子还原	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$

## 4-9 地下水系统的氧化还原条件



### ▶ 微生物的催化作用

- ▶ 不影响反应的方向，但明显地影响反应速率
- ▶ 好氧菌(  $DO > 0.05\text{mg/L}$  )|厌氧菌|兼氧菌
- ▶ 自养型（无机碳）|异养型（有机碳）
- ▶ 数量取决于：营养数量；有害代谢产物的清除速率
- ▶ 地下2700m,  $\text{pH}=1-10$ ,  $n \times 10^2 \text{bar}$ ,  $0-75^\circ\text{C}$

表 2-4-3 地下水系统中常见的有机物的降解反应

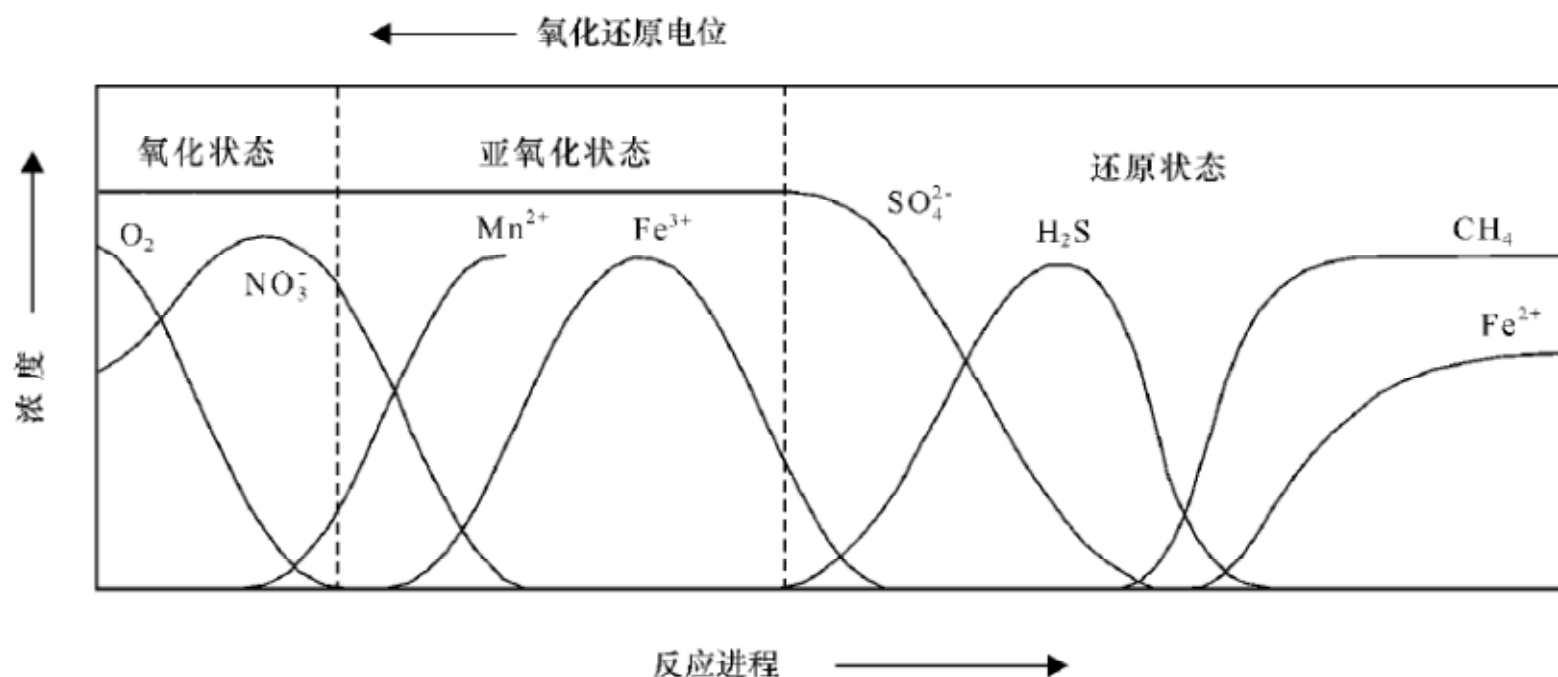
序号	反应类型	反 应 式
1	好氧呼吸	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2	反硝化作用	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- = 5\text{HCO}_3^- + 2\text{N}_2 + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$
3	锰还原	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 (\text{s}) + 3\text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
4	铁还原	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe} (\text{OH})_3 (\text{s}) + 7\text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + 4\text{Fe}^{2+} + 10\text{H}_2\text{O}$
5	硫酸盐还原	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} = 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}^+$
6	甲烷发酵	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
7	质子还原	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$

微生物起催化剂，与温度关系密切

有机物有限时，有氧氧化，产物 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等

有机物充足时，缺氧氧化，产物 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 等

1. 补给区富氧，氧化有机物，好氧微生物提供电子受体
2. 游离氧消耗殆尽时， $\text{NO}_3^-$ 为兼氧微生物提供电子受体，通过硝化还原为 $\text{NO}_2^-$ ，最终转化为 $\text{N}_2$ ，脱氮作用
3.  $\text{Fe}^{3+}$ 成为主要氧化剂，
4.  $\text{SO}_4^{2-}$ 成为主要氧化剂， $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$
5.  $\text{CO}_2$ 成为主要氧化剂，生成 $\text{CH}_4$



在一个封闭水环境中，有机物的氧化随电子活度水平的降低而有序发生

对应这些的微生物参与下发生的氧化还原反应，参与反应的微生物会呈现“生态序列”

有趣的是，从水环境地球化学演化过程角度就会发现，那些产能多的反应优先于产能少的反应发生

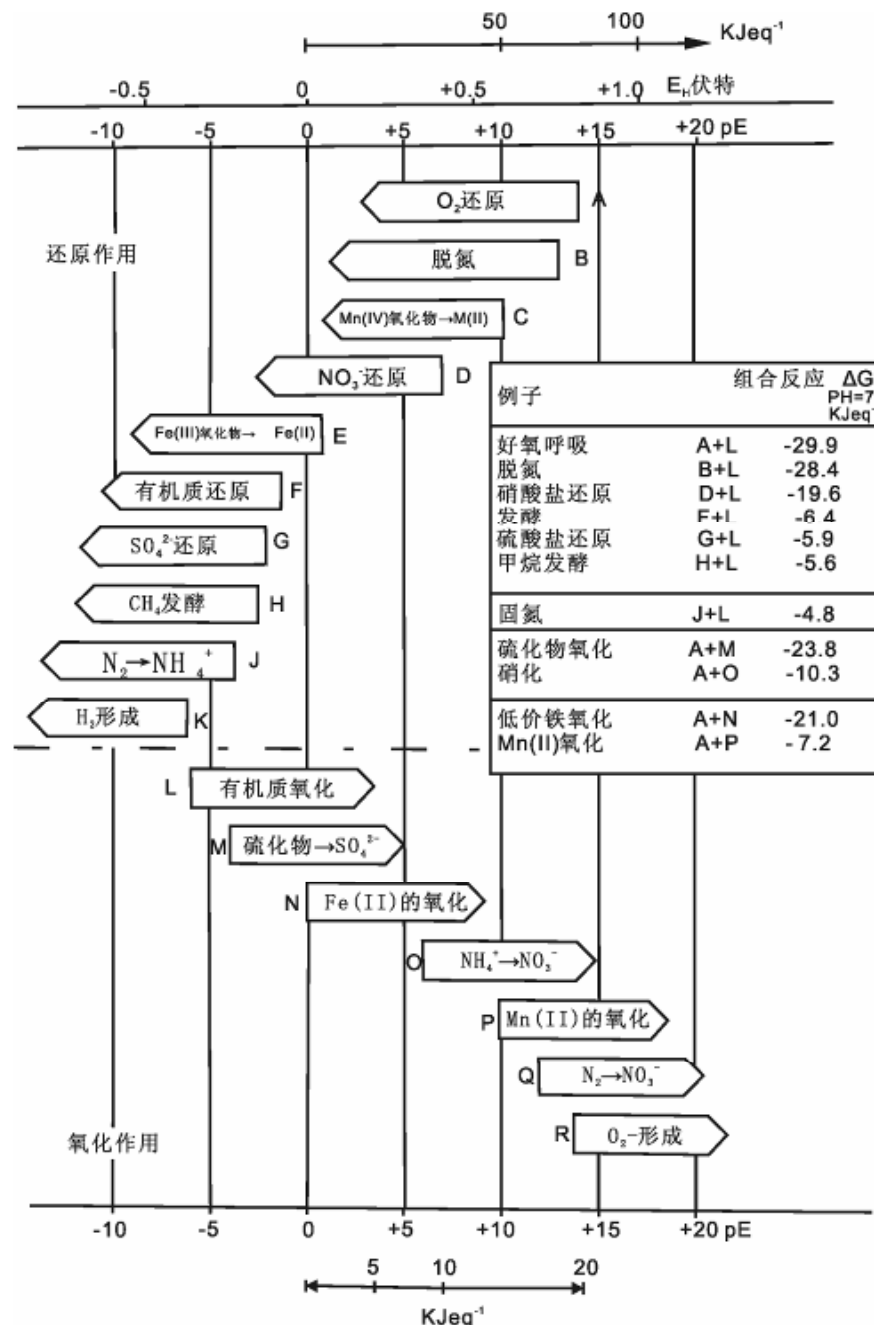
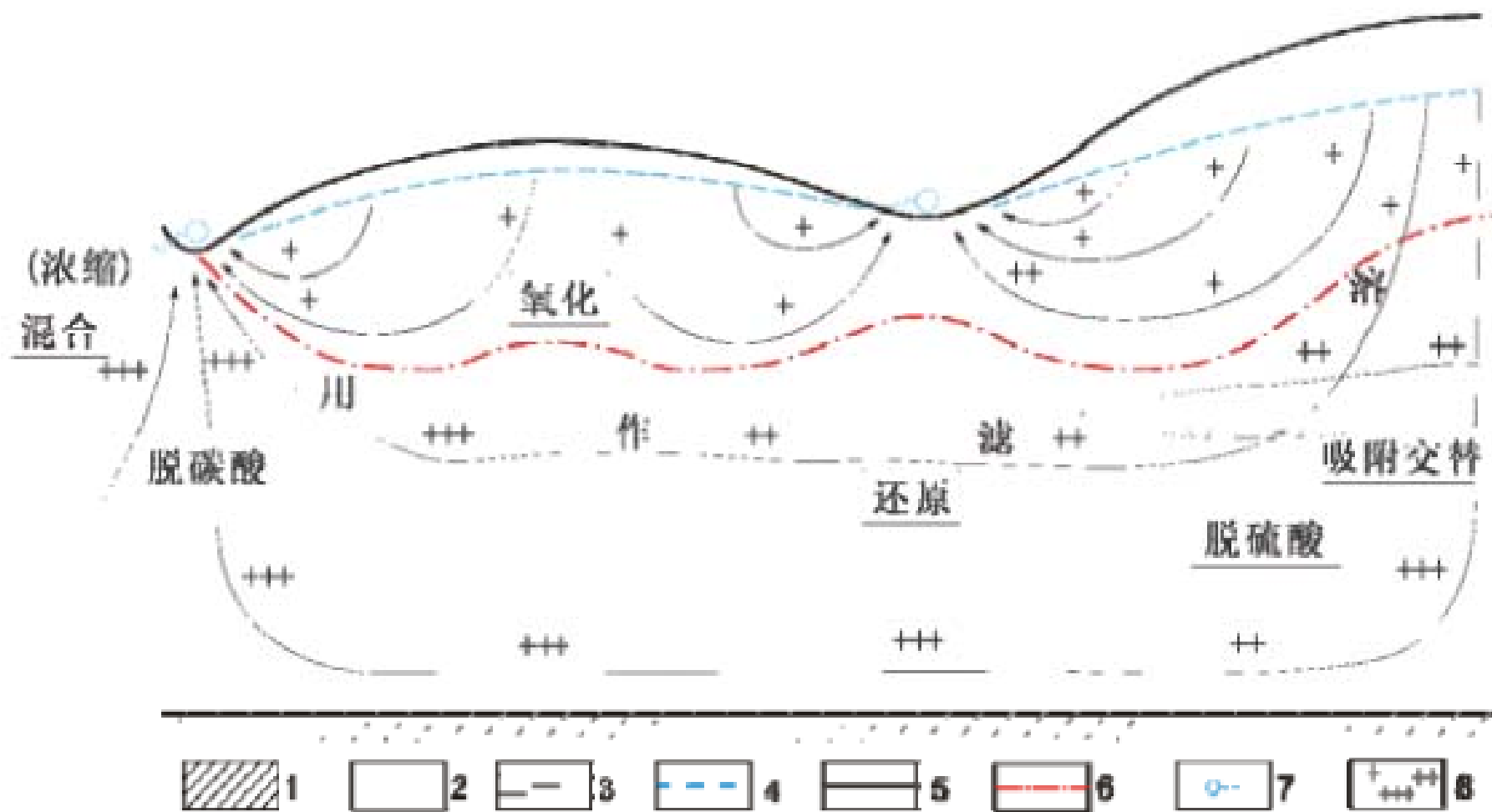


图 12-2 有微生物参与的氧化还原作用发生序列（据 Stumm & Morgan, 1996）。  
（图中字母对应表 12-9 中反应编号）

# 影响地下水氧化还原条件的因素

- 包气带的性质及其透气性（含溶解氧水的入渗）  
岩性（基岩山区，松散沉积物地区，特殊地区）  
气候；地形；包气带消耗氧的物质的多少
- 含水层中有机物及其它还原剂的含量      消耗氧
- 地下水循环过程



1—隔水层；2—透水层；3—粘土层；4—地下水位；5—流线；6—氧化、还原带界线；7—泉；8—矿化度，1个“+”代表低矿化度，2个“+”代表中等矿化，3个“+”代表高矿化（注意：这只是一个概念性示意图，应用适应考虑具体条件。例如，当有机物质含量丰富时，甚至在浅部既已进入还原环境）



练习题：已知某水溶液中仅含有 $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ 两个氧化还原体系，且各组分的初始含量分别为：

$\text{Cu}^{2+}=0.00001\text{mol/L}$ 、 $\text{Cu}^+=0.0001\text{mol/L}$ 、 $\text{Fe}^{3+}=0.001\text{mol/L}$ 、 $\text{Fe}^{2+}=0.1\text{mol/L}$ ，试分析水溶液的决定电位体系

