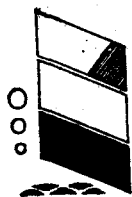


关于溶氧仪的盐效应补偿校正

臧维玲

(上海水产学院)

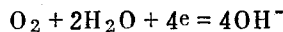


海水中溶解氧是海水重要的环境因子之一,因此人们早就注意研究海水溶氧量问题。随着海洋科学的发展,要求对海水溶氧量的测试工作尽量仪器化,以简化操作,提高测试精度。美国、日本等一些国家都研制了测试水中溶氧量的电子仪器——溶氧仪。我国目前生产的溶氧仪一般都是用于测试淡水的溶氧量,如用于测试海水,所得结果会偏高;但这个问题在溶氧仪的使用中往往未引起人们的注意,因而造成了测试结果的不准确性。为此,本文提出了溶氧仪测定值的校正法,并介绍校正系数的求取法。

一、溶氧仪工作原理与盐效应

目前生产的溶氧仪基本上均属隔膜电极法,采用一种对氧敏感的覆有薄膜的电极将溶氧浓度转为电讯号,通过对电讯号的测定求得水中溶氧量^[1]。

仪器所产生的电讯号,基于仪器两电极所产生的电位差,其中作为参比电极的电位基本恒定,因此电讯号的大小就取决于指示电极的电位,而电极反应基本上属于下面一类反应:



其电极电位可用奈恩斯特方程表示^[2]:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{4} \log \frac{P_{O_2} a_{H_2O}^2}{a_{OH^-}^4} \quad (25^\circ C \text{时}) \quad (1)$$

式(1)中, E^0 为标准电极电位, P_{O_2} 为与水样平衡的氧分压, a_1 为参加反应物质的活度。

由(1)式可知, E 值的大小取决于 P_{O_2} , 而不是直接取决于水中以重量表示的氧浓度。实验证明,在一定气压下,水中氧溶解度(即饱和含量)仅为水样温度和盐度的函数。对此,

Fox(1909)、Truesdal(1955)、Weiss(1970)等都先后提出了溶氧饱和含量的经验公式,其中Weiss经验公式已被联合国教科文组织(UNESCO)向全世界推荐使用,由其经验公式求得的不同温度、盐度时海水中氧的饱和含量已编入新的国际海洋学常用表^[3]。由此可见,在温度和氧分压一定时,淡水与海水中氧的溶解度显然因盐度的不同而不同。海水中的值要小于淡水中相应的值,这是因盐效应所致。但是溶氧仪的表头是按淡水校正刻出溶氧浓度读数的^[1],且方程(1)不能表示出盐效应对海水溶氧的影响,对此,必须予以校正,即进行盐效应补偿校正。

二、盐效应补偿校正

据溶氧仪的工作原理,可以各种温度和盐度的海水氧饱和量 ($C_{O_2}^1$) 与相应的盐度为零的水氧饱和量 ($C_{O_2}^0$) 之比值作为仪器测定值的校正系数(f)。即:

$$f = \frac{C_{O_2}^1}{C_{O_2}^0} \quad (2)$$

以 f 值乘以仪器测得值 ($C_{O_2}^{11}$) 即得海水中溶氧的真实含量 (C_{O_2})。即:

$$C_{O_2} = f \cdot C_{O_2}^{11} \quad (3)$$

本文利用Weiss溶氧饱和含量计算了不同温度盐度时校正系数 f 的值(见表1)。

由表1可知,在海水温度与盐度变化范围内,大洋水的 f 值为0.80—0.83。河口滨海区则因盐度低,校正系数要高些。校正系数随盐度的增大而有规律地递减,是由于盐度与溶氧饱和含量之间存有简单的线性关系;温度对于海水与淡水中溶氧有着相同的影响,故同一盐度的 f 值随温度的变化无明显的改变。

由于Weiss的溶氧饱和含量是在空气为水

表1 溶氧仪的盐效应校正系数 (f)

T °C	S ‰	5	10	15	20	25	30	31	32	33	34	35
0		0.97	0.93	0.90	0.87	0.84	0.81	0.81	0.80	0.80	0.79	0.79
5		0.97	0.94	0.91	0.88	0.85	0.82	0.82	0.81	0.80	0.80	0.79
10		0.97	0.94	0.91	0.88	0.85	0.83	0.82	0.82	0.81	0.81	0.80
15		0.97	0.94	0.91	0.89	0.86	0.83	0.83	0.82	0.82	0.81	0.81
20		0.97	0.94	0.92	0.89	0.86	0.84	0.83	0.83	0.82	0.82	0.81
25		0.97	0.95	0.92	0.89	0.88	0.84	0.84	0.83	0.83	0.82	0.82
30		0.97	0.95	0.92	0.90	0.87	0.85	0.84	0.84	0.83	0.83	0.82

表2 溶氧仪测定校正值与Weiss值之比较

T °C	S ‰	O _{2w}	O _{2D}	$f_c = \frac{C_{O_2}^1}{C_{O_2}^0}$			$f_s = 0.97 - 0.03 \left(\frac{S‰}{5} - 1 \right)$		
				f _c	O _{2c}	ΔE _c	f _s	O _{2s}	ΔE _s
17.5	23.5	8.1	9.6	0.83	8.0	-0.1	0.83	8.0	-0.1
15.0	24.3	8.6	10.0	0.86	8.6	0.0	0.85	8.5	-0.1
17.7	26.2	7.9	9.5	0.83	7.9	0.0	0.84	8.0	-0.1
17.1	28.7	7.9	9.4	0.83	7.8	-0.1	0.84	7.9	0.0
24.0	33.5	6.0	7.1	0.82	5.8	-0.2	0.80	5.7	-0.3

蒸气所饱和的情况下测得的^[3,4]，因此，当测试环境为水蒸气所饱和或接近饱和时，使用表1的f值较好。如环境较为干燥，可采用《海洋学常用表》中氧的饱和含量并按上述方法求取f值。

Fox与Weiss等的溶氧饱和含量公式均表明，氧饱和含量与盐度之间有着线性关系。因此，按上述方法求取的f值与盐度之间也必然存在明显的线性关系，据表1可归纳出f值与盐度之间关系的经验公式：

$$f = 0.97 - 0.03 \left(\frac{S‰}{5} - 1 \right) \quad (4)$$

当S‰ = 30时，

$$f = 0.97 - 0.03 \left(\frac{30}{5} - 1 \right) = 0.82$$

在测氧要求不甚严格时，校正系数可由(4)式求得。使用如此求得的f值所带来的误差基本在目前所生产的溶氧仪精度之内。

三、f值的实验验证

实验采用上海第二分析仪器厂生产的SJS-701型水质检测仪测定了充分充气的不同温盐度的海水之饱和含氧量，并以表1及由(4)式求得的f值分别将仪器测得值按上述方法予以校正，所得结果与Weiss值较为符合，误差均在仪器精度之内(见表2)。

表2中，O_{2w}为Weiss溶氧饱和值(mg/e)；O_{2D}为以SJS-701“水质检测仪”测得的海水溶氧饱和值(mg/e)；ΔE_c为以f_c校正的测得值之绝对误差；ΔE_s为以f_s校正的测得值之绝对误差。

由表2可知，按本文所提出的方法将一般溶氧仪测得的海水溶氧量予以校正，便可获得海水溶氧量的真实值。

综上所述，使用一般溶氧仪所测得的海水溶氧量必须给予盐效应补偿校正。该方法可采用
(下转59页)

(上接39页)

用海水氧的饱和含量与同温度的盐度为零的水的氧饱和含量之比值作为补偿校正系数

$f\left(f = \frac{C^{1O_2}}{C^{0O_2}}\right)$, 将 f 值乘以仪器测得值便可求

得海水真实溶氧量 ($C_{O_2} = f \cdot C^{1O_2}$)。在测氧要求不甚严格时, f 值可由经验公式 ($f = 0.97$

$- 0.03\left(\frac{S\%}{5} - 1\right)$ 求取。

参 考 文 献

- [1] 吴新儒, 1980。淡水养殖水化学。农业出版社, 224—227页。
- [2] 黄子卿, 1955。物理化学。高等教育出版社, 288—294页。
- [3] National Institute of Oceanography of Britain and UNESCO, 1973. International Oceanographic Tables. Vol.2.
- [4] Riley, J. P., and G. Skirrow., 1975. Chemical Oceanography 1:501—510, 561—562.