

比色法测定水中溶氧的可行性试验报告

李洪兴

(中国水产科学院营口增殖站, 115004)

海水中的溶氧(DO)是海洋生物赖以生存的重要物质之一。水中的DO不稳定,它随水文条件、物理化学和生物因子的变化而波动。个别养殖场由于管理不善,导致养殖生物缺氧死亡。因此,随时掌握水中DO的状况,对科学养殖将起重要的作用。

测定DO的常规方法为Winkler碘量法,该法要求使用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准液,它需要配制和标定,必须具备万分之一天平,况且该液又极不稳定,这对于没有完善化验室的单位和个体养殖户都是困难的。为此我们拟提供一个测DO的简易比色法。

由Winkler法原理可知,水中的DO与析出的 I_2 成当量关系,且碘液是有色的。由此拟通过测定碘液的颜色强度来判定DO的含量,从而避免了Winkler法中后半部的滴定操作及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准液的配制和标定。

I. 实验部分

I.1. 试剂和仪器

氯化锰,碱性碘化钾和硫酸均同Winkler法(见《海洋调查规范》);日立100-20型分光光度计。

I.2. 试验方法

按Winkler法操作采水样于10mL比色管中(不用水样瓶),加二氯化锰,碱性碘化钾各4滴,小心加塞(管内不得有气泡),上下颠倒混匀,置于试管架上,待沉淀下降至管高的一半时,打开塞子加硫酸4滴,加塞后上下颠倒至沉淀溶成黄色溶液。在波长420nm处,用1cm色皿,以水为参比测定消光值。

II. 结果与讨论

II.1. 碘溶液的光吸收情况

分取0.01mol/L碘标液0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.625, 0.750, 0.875, 1.000mL于8支10mL比色管中,加水至刻度,混匀(分别相当于DO 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8mg/L),按试验方法所述条件测定消光值 E_1 分别为0.130, 0.280, 0.420, 0.570, 0.730, 0.890, 1.025, 1.140。

E_1 对分取体积的回归为

$$y = 0.014 + 1.178x, r = 0.9993 \quad (1)$$

E_1 对DO值(1~6mg/L)的回归为

$$y = -0.027 + 0.151x, r = 0.9997 \quad (2)$$

碘溶液的消光值在1.140以下时线性关系良好(碘标液1mL以上者没有试验),这就为比色法测定DO提供了前提条件。

II.2. 不同DO水样的实测试验

取不同DO值的水样(往某水样中通氮气,控制不同的通气时间,可获得不同的DO值)各双份,其中一份按Winkler法操作,另一份按上述试验方法操作。测得结果见表1。

表1 Winkler法的结果与比色法的消光值

水样号	1	2	3	4	5
Winkler法结果(mg/L)	0.9	2.8	3.9	4.8	5.9
比色法消光值	0.165	0.502	0.720	0.875	1.065

Winkler法的结果与比色法的消光值之间的相关系数 $r = 0.9998$,说明线性关系良好。将表1的数据换算成表2。

表2 不同DO值水样的消光值

DO (mg/L)	1	2	3	4	5	6
相应的消光值 E_2	0.183	0.365	0.546	0.727	0.908	1.090

E_2 对DO值的回归为

$$y = 0.002 + 0.181x \quad (3)$$

试验结果表明,DO在5.9mg/L以下线性关系良好,为比色法测定DO提供了可能性。

II.3. 两个方程的比较

对方程(2)和方程(3)进行统计检验,得到,检验剩余标准差 $S_2 = S_3 = 0.008$,

计算统计量:

$$F = \frac{S_2^2}{S_3^2} = \frac{0.008^2}{0.008^2} = 1$$

查F表知, $F_{0.05(4,4)} = 6.39 > F$,

故 S_2 和 S_3 无显著差异。

检验回归系数 $b_2 = b_3$,

计算统计量

$$t = \frac{b_2 - b_3}{S \sqrt{\frac{2}{S_{(xx)}}}} = \frac{0.151 - 0.181}{0.008 \sqrt{\frac{2}{17.5}}} = 11.1,$$

查 t 表知, $t_{0.05,8} = 2.31 < |t|$,

故 b_2 和 b_3 有显著差异。

检验截距 $a_2 = a_3$

计算统计量

$$t = \frac{a_2 - a_3}{S \sqrt{\frac{2}{n} + \frac{\bar{x}^2}{S_{(xx)}}}} = \frac{-0.027 - 0.002}{0.008 \sqrt{\frac{2}{6} + \frac{3.5^2}{17.5}}} = -3.6,$$

查 t 表知, $t_{0.05,8} = 2.31 < |t|$

故 a_2 和 a_3 有显著差异

经上述统计检验知,两个方程存在显著差异。从而说明 Winkler 法测得的结果并不是理论值。

对上述结论,我们试做如下解释:

Winkler 法中没有扣除试剂空白,导致酸化后碘溶液的浓度增大。故消光值也相应增大。事实上,试剂空白是不容忽视的。

II.4. 水样的测定及工作曲线的绘制

样品的测定同试验方法。

估计是照顾到调查资料的历史延续性,《海洋调查规范》中没有扣除试验空白。为此,我们也要考虑到数据的可比性,所以不能用理论值的碘标液来绘制工作曲线。

曲线的绘制可采用下述两种办法:

II.4.1. 按 II.2. 中的方法进行。

II.4.2. E_1 与 E_2 之间有良好的相关性,

$$y = -0.028 + 0.835x, r = 0.9997 \quad (4)$$

用比色法的消光值 x , 通过方程(4)可求得相应的碘标液的消光值 y , 再通过方程(1)即可求得所需分取 0.01 mol/L 碘标液的体积, 这样就可以用碘标液来绘曲线了。

例如: DO 为 1, 2, 3, 4, 5, 6mg/L 时绘曲线应分取 0.01mol/L 碘标液的体积分别为 0.173, 0.323, 0.473, 0.622, 0.771, 0.921mL。将分取的碘标液加于 10mL 比色管中, 加水至刻度。按试验方法所述条件测定消光值, 绘制工作曲线。

根据上述试验可知, 如使用 0.5cm 的色皿, 本法的测定范围为 0~12mg/L。

II.5. 目视比色法

某些养殖场或个体户, 在不具备比色计的情况下, 可采用目视比色法。用黄色颜料涂敷一块比色板, 其深浅与养殖对象对 DO 的要求界限相当。当观测水样时, 如显色液的颜色比标准色极浅, 说明水中缺氧, 应立即采取增氧措施。

III. 结语

本试验证明, 用比色法测定水中 DO 是完全可行的, 从而为各试验室及个体户提供了一个简便的分析方法。