

溶解氧测定探头式与经典滴定法的互校及无氧水零点校正法

彭兴跃¹, 洪再展²

(1. 厦门大学生命科学学院, 细胞生物学与肿瘤细胞工程教育部重点实验室, 福建 厦门 361005; 2. 国家海洋局东海分局厦门海洋环境监测站, 福建 厦门, 361002)

摘要: 设计了制作无氧水及溶解氧梯度水的装置, 以研究溶解氧测定中溶解氧探头测定结果与经典滴定法测定结果的互校性、可靠性。结果表明, 在从无氧水到 18 mg/L (对一个大气压空气来说是过饱和) 的氧含量范围内, 这 2 种方法有很好的线性关系。但是, 经典滴定法比溶解氧探头测定的值偏高, 这是经典滴定法从采样固定到滴定整个非在线测定过程易于受各种干扰所体现的固有的缺点。特别是对于极度缺氧或无氧水样的测定, 经典滴定法会得出偏高甚至错误的结论。因此作者推荐环境监测中溶解氧的测定采用溶解氧探头的测定数据, 而滴定的方法可以采用无氧水对零点进行校正。

关键词: 溶解氧; 溶解氧探头; 溶解氧测定; Winkler 滴定法

中图分类号: O657; O656.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2004)08-0023-05

溶解氧的测定无论在环境监测还是在海洋化学的研究上都是十分重要的, 作为国家标准方法的 Winkler 滴定法, 仍然在溶解氧的测定中占有主导地位, 而电化学探头法作为一种方便、快速、在线的方法并未取代滴定法的权威地位。目前海洋研究特别是国内的海洋研究中^[1-5], 滴定法仍然是无可代替的, 研究人员并不十分信任探头得到的溶解氧数据, 宁肯放弃这种方便、快速、在线的方法而坚持使用被认为十分可靠得滴定法。虽然人们也认识到传统的滴定法不仅麻烦, 而且也会有许多因素会给结果带来误差^[6-8], 在线连续测定的要求也越来越迫切^[9-10] (因为环境水体中溶解氧的变化幅度很大, 变化速度很快), 滴定法的权威地位并没有被动摇。有关滴定法与溶解氧探头法的对比一直在研究讨论之中^[11-12], 但研究主要倾向于看探头的测定结果是否符合滴定的结果, 只是用滴定的数据来检验探头数据的可靠性, 并没有怀疑滴定法可能具有某种难以克服的系统误差。本研究力求客观地考查滴定法与溶解氧测定仪两种方法的互校情况, 溶解氧的范围是从接近 0 值的无氧水到 16 mg/L 以上的过饱和水。

1 实验方法

1.1 溶解氧探头型号

ORION810 APLUS (生产厂家: 美国, ORION RESEARCH INC.)

1.2 无氧水及溶解氧含量梯度水的制作

装置见图 1。将蒸馏水或一定盐度的海水装入烧瓶中, 插入电极并通高纯氮, 整个过程中不间断摇动烧瓶, 或最好采用磁力搅拌子搅拌, 这样搅拌的速度会更稳定。通气过程中瓶内原有的空气逐渐被赶出烧瓶, 出口处的棉花防止外界空气倒流回烧瓶。1 h 左右, 溶解氧探头测定的在线数据可达到 0.02 mg/L 以下, 继续通高纯氮至数值稳定则无氧水制作完成, 可从采样口参照海洋调查规范进行采样测定。通少量氧

收稿日期: 2002-12-26; 修回日期: 2003-11-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49806004)及高等学校骨干教师资助计划项目

作者简介: 彭兴跃(1966-), 男, 博士, 副教授, 从事海洋化学及海洋生物方面研究, E-mail: xypeng@xmu.edu.cn

气,溶解氧探头测定数值稳定后即可得到某一溶解氧梯度的水样,重复此过程可进行下一个梯度溶解氧水样的制作。

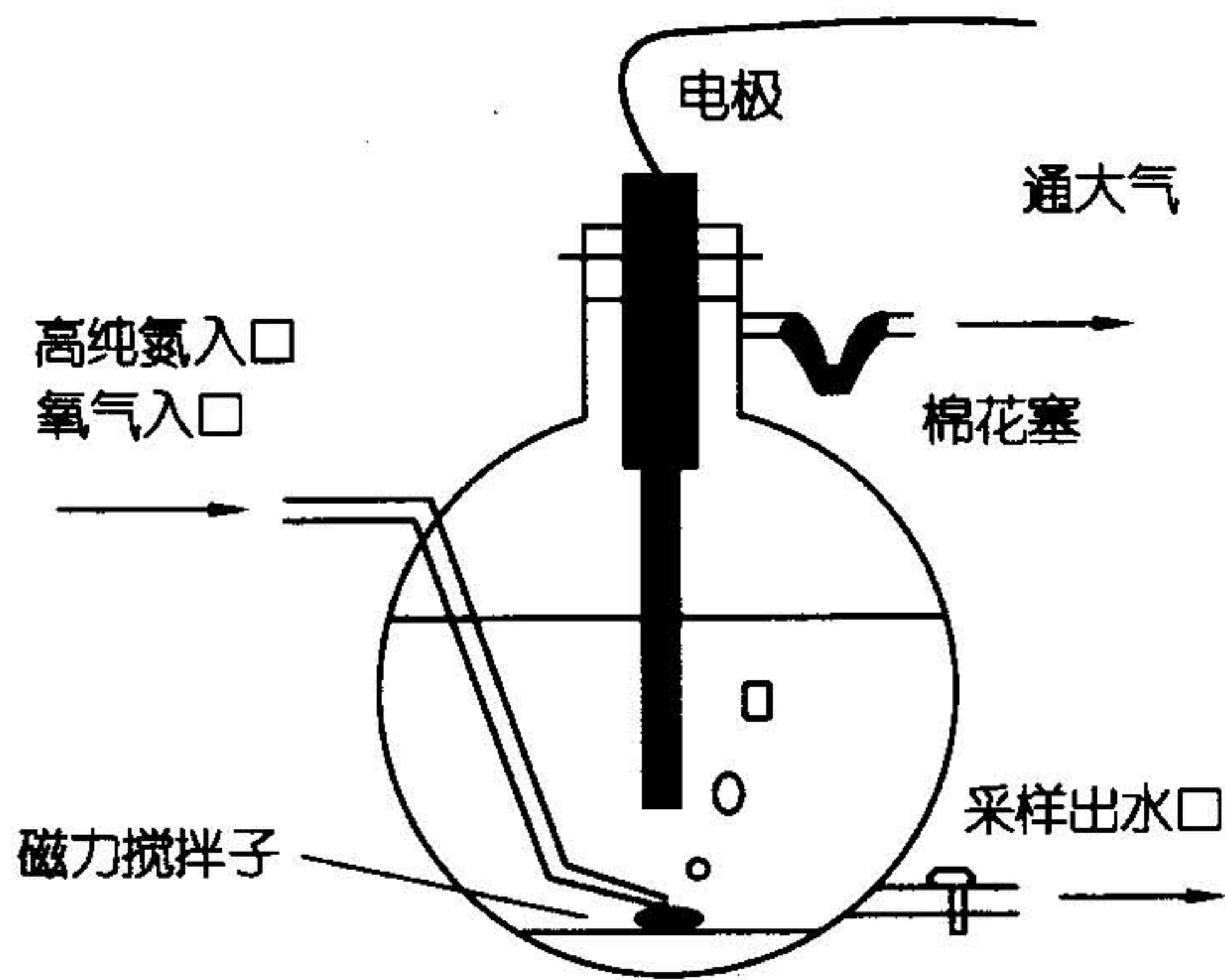


图1 无氧水制作及溶解氧梯度水制作装置
Fig. 1 A simple device generating water samples of different dissolved oxygen

1.3 滴定法

采用溶解氧测定国家标准 (GB17378.4-1998)。

2 结果及讨论

2.1 无氧水的制作过程

图2显示了无氧水的制作过程。在整个高纯氮通入容器的过程中,溶解氧探头进行了在线的跟踪。从理论上讲,恒定通入高纯氮的流量及搅拌速度,气体扩散及交换的速度就会基本恒定。这样,水中溶解氧降低的速度就会按照(1)式得到确定。

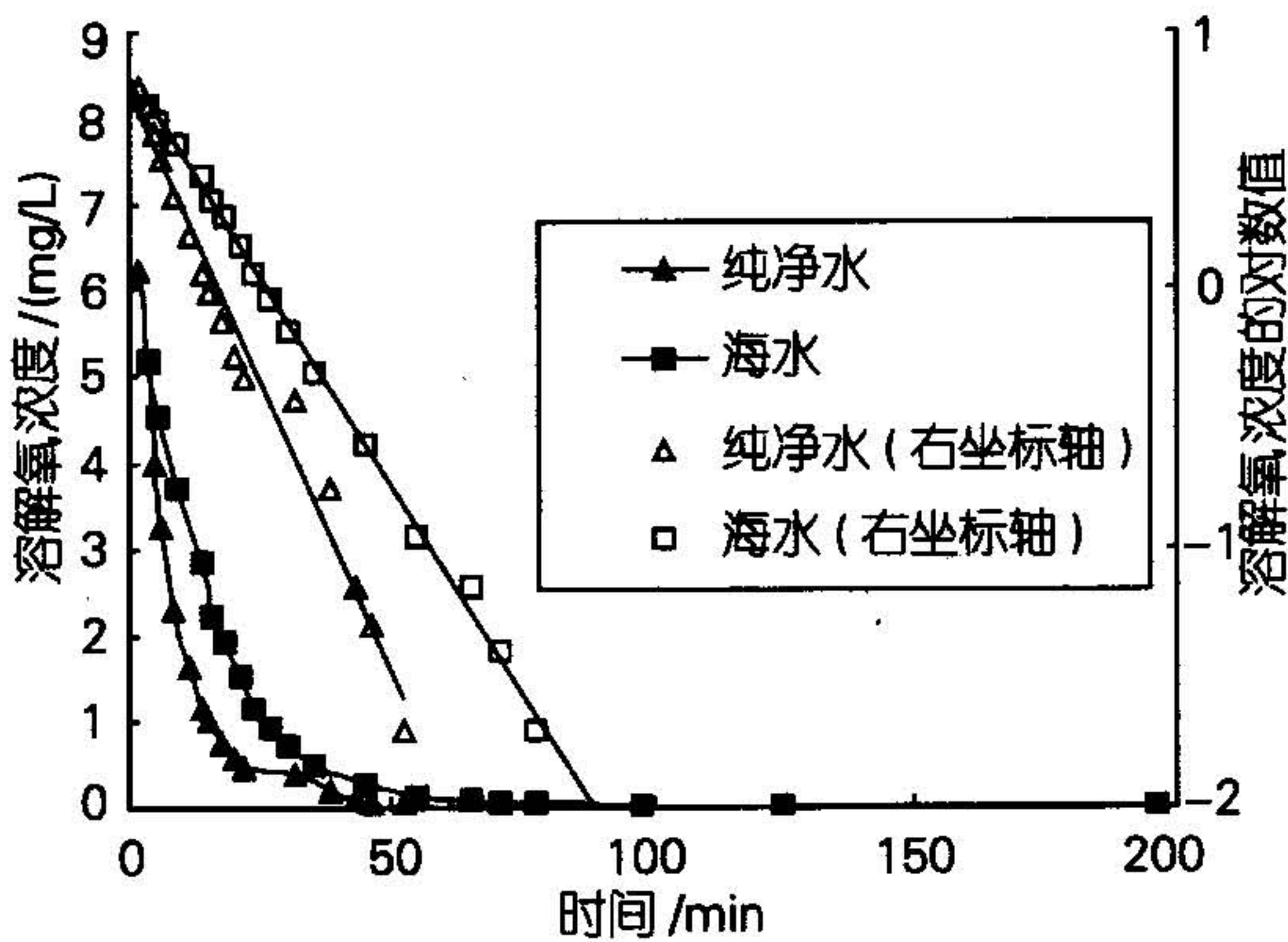


图2 室温下通入高纯 N₂ 且磁力搅拌子高速搅拌时溶解氧探头测定值随时间的变化。

Fig. 2 Data from DO probe as function of time continually charged with pure N₂ with high speed stirring

$$-dC/dt = kC \quad (1)$$

其中 C 为溶解氧的值, t 为通气时间, k 为常数。

解该方程可得

$$\lg C_t = -(\lg k)t + \lg C_0 \quad (2)$$

其中 C_t 为 t 时刻的溶解氧, C_0 为溶解氧初始值。

显然,根据式2可知,溶解氧值取对数以后会与通气时间成线性关系,这在图2中得到证实。由此可见,利用高纯氮气(99.99%)制作无氧水的过程的确表现为纯物理过程,即气体稀释及交换过程。只要氮气的纯度及通气时间足够,水中溶解氧的含量就可降低到预想的值。从本实验可以看出,只要2h,水中的溶解氧就可以降到0.01 mg/L的水平。实验中氮气的流量为0.2 L/min左右,水的体积为2 L左右。如果提高磁力搅拌的速度及氮气的流速,达到0.01 mg/L的溶解氧水平所需的时间会更短。继续以上过程12h,溶解氧测定仪显示的数值在0.00和0.01之间来回跳动,这是因为溶解氧测定仪的测定最小刻度为0.01 mg/L,而低于0.01的值已无法被测定出来。但从理论上讲溶解氧应该降到更低的水平。

在确定此方法的可靠性的时候,有两个方面的问题需要考虑:一是水中的溶解氧是否能够以这样的方式被除尽;二是探头式的溶解氧测定仪确定的零点值会否偏高。有理由认为这两个问题的回答都是否。这是因为:首先,水中的溶解氧应该仅考虑物理过程溶解的氧,如果气体层中的溶解氧被赶走,水中的溶解氧一定会通过气液界面而逃逸,逃逸的速度应基本符合式(1)。当然,假设高纯氮气含氧气0.01%,则水中的溶解氧可趋近于 $8 \text{ mg/L} \times 0.0001 / 0.23 = 0.004 \text{ mg/L}$ (以空气的氧分压为0.23大气压,水中溶解氧饱和值为8 mg/L进行估算),这正如图2中实际测定所显示的数值变化情况,即2h以后数值在0.00到0.01之间不变。再者,溶解氧测定仪零点校正可采用20% Na₂SO₃,这是十分可靠的仪器厂家推荐的方法,而该校正液显示0.04的读数时无氧水只显示0.01,作者认为探头测定零点偏高的可能性几乎不存在。

2.2 滴定法对无氧水的测定结果

经典滴定测定的方法不是一种在线的方法,其采样、固定、储存、显色、滴定等一系列过程都可能受到干扰而带来误差。由滴定法对无氧水(蒸馏水或海水)的多次测定的结果,可知溶解氧测定仪显示0.01~0.02 mg/L的时候,滴定值则都在0.3 mg/L以上。其

中实验室蒸馏水及购买的乐百氏纯净水在 0.8 mg/L 左右波动,而海水(采自厦门港,盐度 29)则在 0.3 mg/L 左右波动。实验过程中特别注意避免可能引起误差的操作,从所用的试剂到整个过程受到很严格的控制。然而,无论怎样小心谨慎都无法得到 0.2 mg/L 以下的值,并且具有 20% 以上的相对标准偏差。显然,这是方法本身的固有缺陷,操作人员无法克服这样的正误差。从作者得到的数据看来,盐度可能会影响这个正偏差的值,这是因为不同盐度具有不同的气体的溶解度^[13]。溶解度大的水在暴露于空气中的瞬间容易溶解进更多的氧气。本文的数据证实接近零点的测定应采用在线的探头式溶解氧测定仪的测定结果,而经典滴定法的测定数据会偏高 0.2 mg/L 以上。

鉴于以上讨论,作者认为,经典滴定法很难得出海水中溶解氧含量低于 0.2 mg/L 的数据,也就是说,即使某些缺氧或无氧海水实际的氧含量已经是 0.01 以下了,滴定法也会得到 0.2 mg/L 以上甚至高至 0.8 mg/L 左右的数值。

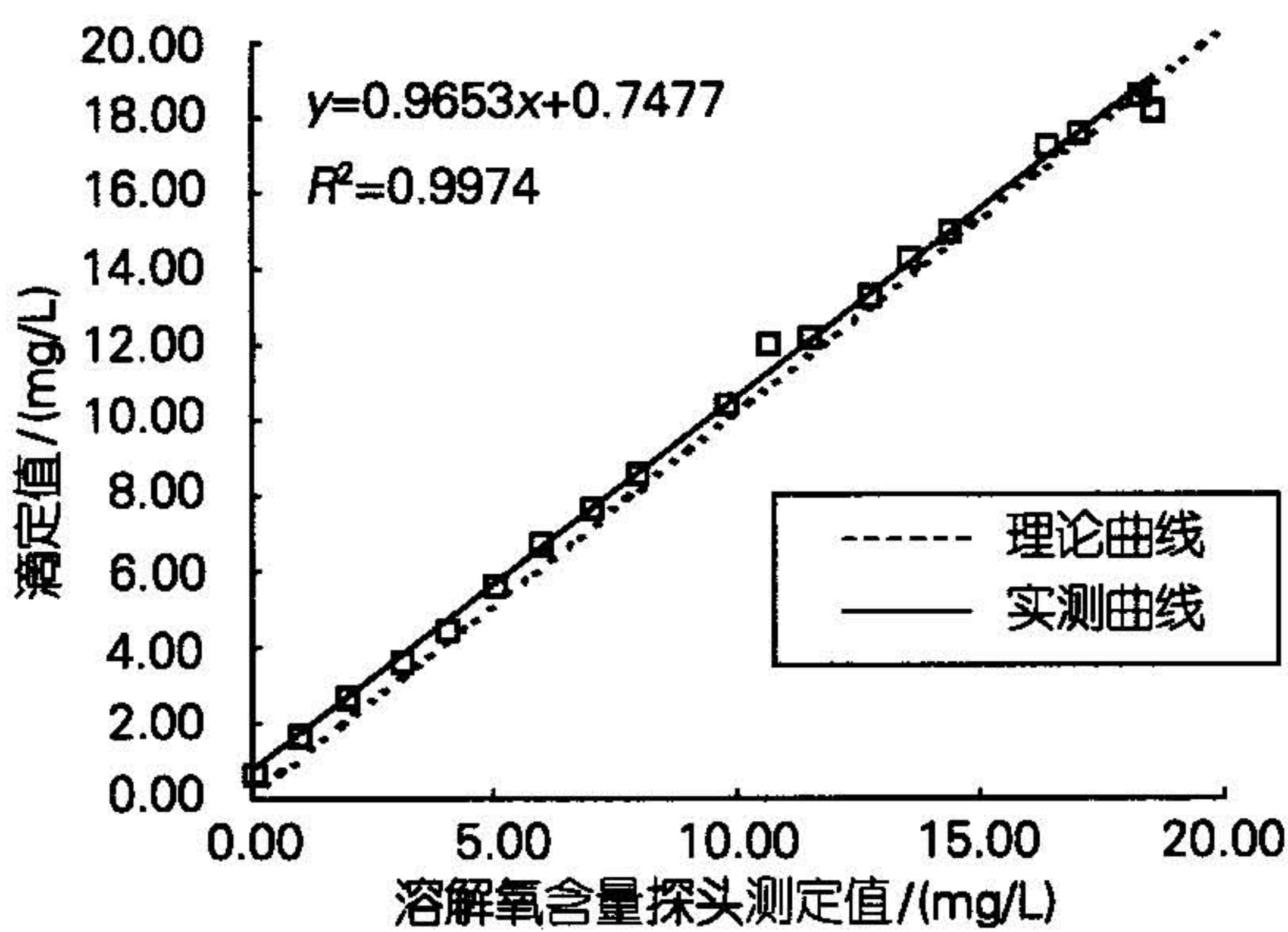


图 3 蒸馏水中不同溶解氧含量探头测定值与滴定值的比较

Fig. 3 Dissolved oxygen of pure water from Winkle titration as function of that from DO probe

2.3 滴定法与探头法在 0~18 mg/L 溶解氧范围的互校

图 3 显示出 2 种溶解氧测定方法的结果存在很好的线性关系,但斜率却不等于 1,截距也不等于 0。显然这 2 种来源的数据存在一个小的系统误差。该校正采用盐度为 0 的蒸馏水,这是为了避免盐度效应对互校的影响。从这条回归直线与理想直线(截距为 0,斜率为 1)的比较看来,溶解氧为 0 处的正误差最大,

而随着溶解氧值的增大,正误差缓慢地变小。这种变小的趋势应该是滴定法操作整个过程中空气中氧气溶入带来的误差,该误差随着样品与空气氧分压的差值的改变而改变。当样品中氧的分压超过空气的氧分压的时候,该误差甚至应该变为负误差。但是,图 3 并没有显示出实际校正直线与理想校正直线相交于饱和溶解氧,因此,作者认为还有其他的原因导致互校中滴定法比探头法高的正误差。如滴定的略微过量、试剂的含氧、试剂的杂质、化学反应略微偏离理想计量状态等等。由于探头法采用饱和湿润的空气根据大气绝对气压值、温度值计算进行标定,饱和值附近的探头测定值不会有太大的误差。因此,从整条曲线的趋势来看,滴定法可能存在除溶入外界空气的其他的正误差。

2.4 滴定法系统误差的校正方法

总的说来,这 2 种方法具有很好的互校性,存在良好的线性关系。通常情况下,两者的数据都是可靠的而稳定的,误差约为 0.5 mg/L 左右。如果进行线性校正,滴定法是完全可用的。实际的校正不一定要采用电极法作对照,只要用两点校正就可以。也就是用高纯氮制作的无氧水作为零点,用空气饱和的蒸馏水(也可以采用制作饱和水的装置^[14])作为另外一点即可。校正公式如下:

$$y = x - D_0 + (D_0 - D_s + C_s)(x - D_0)/(D_s - D_0) \quad (3)$$

式中 y 为最终校正值; x 为实测滴定值; D_0 为无氧水滴定值; D_s 为空气饱和蒸馏水滴定值; C_s 为空气饱和蒸馏水溶解氧理论计算值。

2.5 溶解氧测定仪的盐度校正

盐度对探头测定的数据有影响,因此需要进行盐度校正(仪器自动进行温度补偿)。作者首先对生产厂家机内自动设定的校正公式进行了建模推测。由 21 个不同溶解氧值蒸馏水设定不同盐度校正的数据,改变盐度设定得到 21 组数据从而得到盐度校正公式。

$$y = y_0 e^{AS} \quad (4)$$

式中 y 为最终校正值; y_0 为未校正测定值; e 为自然对数底; A 为常数; S 为盐度,用式(4)进行回归,得到 21 个 A 值,其平均值及标准偏差如下:

$$-8.25 \times 10^{-3} \pm 0.09 \times 10^{-3} \quad (n = 21)$$

利用溶解氧测定仪的自动盐度校正功能,可以对溶解氧盐度效应带来的误差进行一定程度的消除。图 4 显示了自动校正的结果,表明校正后的探头数值与

滴定的数值符合得更好。但是,不同盐度的拟合直线仍具有明显不同斜率,表明校正的效果还不是最好。由于蒸馏水不存在盐度的影响,如果盐度不为0的海水的拟合直线能与蒸馏水的直线基本重叠,则可以认为盐度校正的效果是好的。因此,调节式(4)中的A值,使得几条回归直线基本上都与蒸馏水的直线相重叠,则此A值可以被定位盐度校正的实际使用校正

系数。当 $A = -8.25 \times 10^{-3}$ 时各个盐度海水的溶解氧测定与蒸馏水测定结果的互校曲线重叠较好(图5),所以在实际的应用溶解氧测定仪测定海水的过程中可以采用这一个校正参数进行校正。

当然,不同厂家的探头或溶解氧测定仪都有不同的性能指标,但都可以按照以上所描述的方法进行校正。

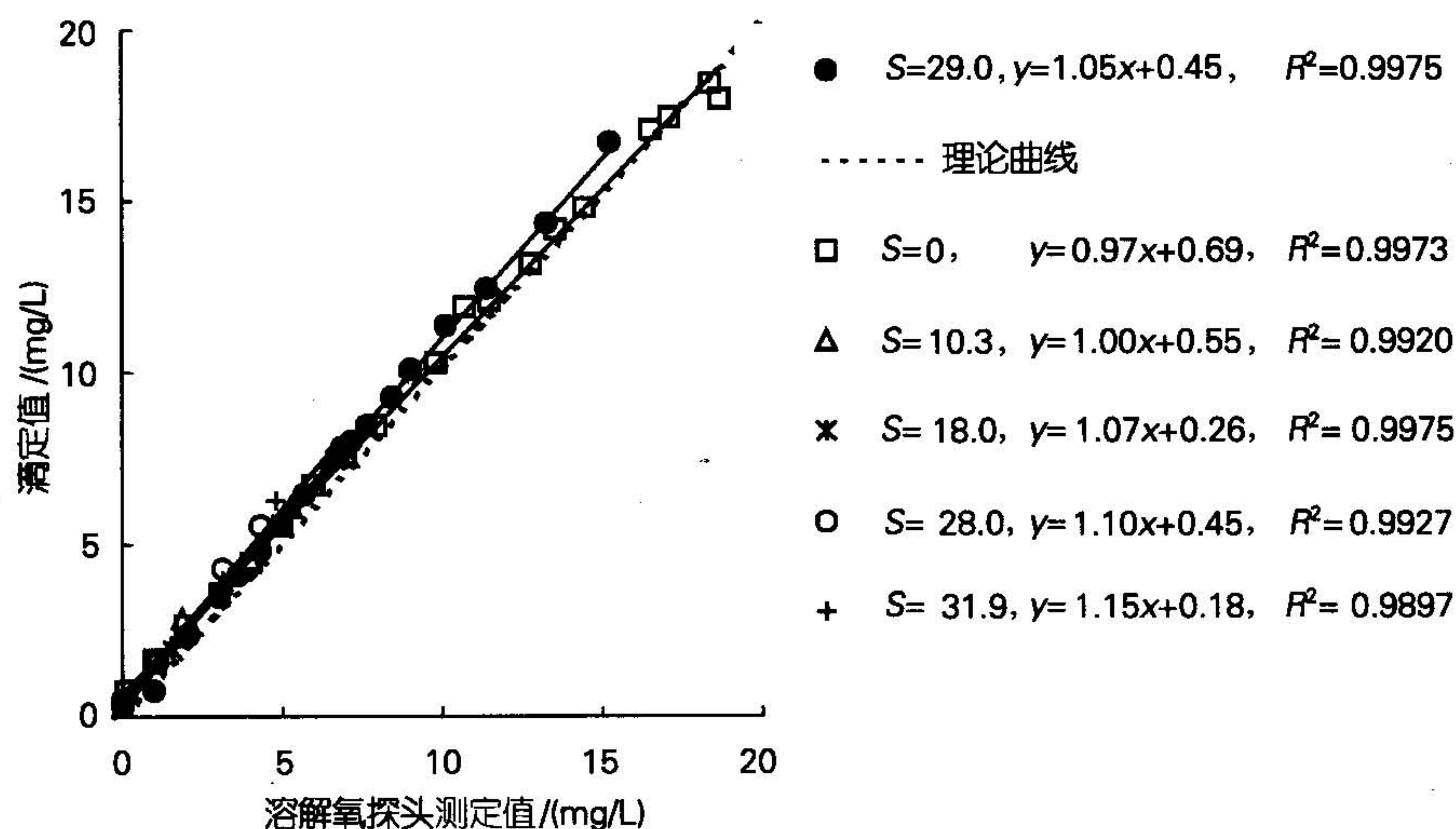


图4 溶解氧测定仪对探头自动进行盐度校正的结果与滴定结果的关系

Fig. 4 Dissolved oxygen of pure water from Winkle titration as function of that from DO probe with the automatic salinity compensation on

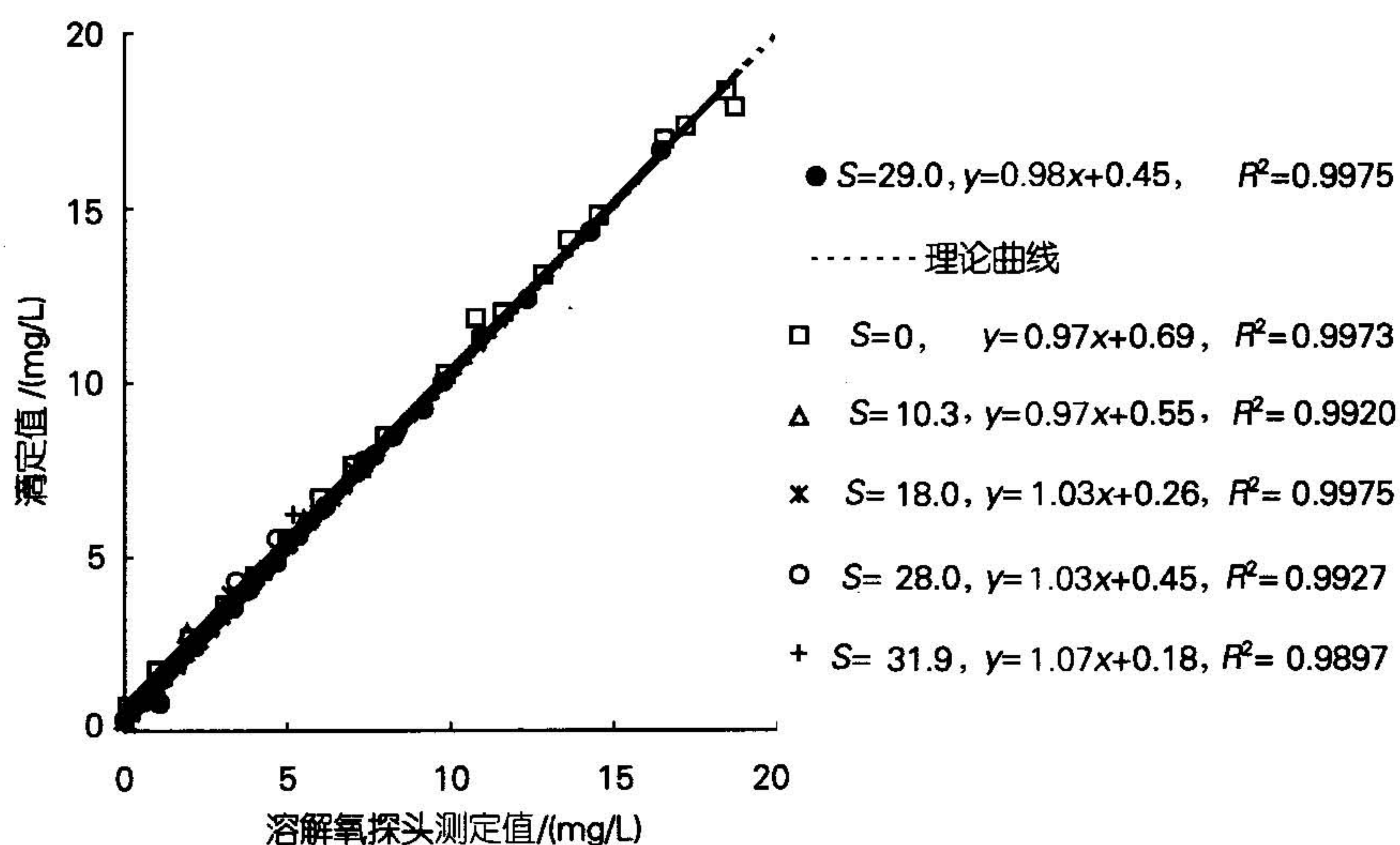


图5 重新调整校正参数后盐度校正的结果与滴定结果的关系

Fig. 5 Dissolved oxygen of pure water from Winkle titration as function of that from DO probe with salinity compensation by formula (4) with adjusted A

3 结论

利用高纯氮可以在 1 h 左右制作出溶解氧含量低于 0.01 mg/L 的“无氧水”；溶解氧探头(ORIRON810)测定的数据与经典滴定法测定的数据具有很好的线性关系, 但该探头法对缺氧或无氧水的测定较准确, 而滴定法会偏高 0.3 mg/L 以上; 利用无氧水及空气饱和水两点可对滴定法及探头法进行准确的校正; 利用这两种方法的互校直线可确定探头的盐度校正系数。

致谢: 感谢国家海洋局厦门海洋环境监测站黄丹宇、郑崇荣等同志在实验过程中的大力协助。

参考文献:

- [1] 张 哲. 电化学探头法测定水中溶解氧分析方法介绍 [J]. 新疆环境保护, 2001, 23(2): 49-50.
- [2] 王正方, 张 庆, 吕海燕, 等. 长江口溶解氧赤潮预报简易模式 [J]. 海洋学报, 2000, 22(4): 125-129.
- [3] 王保栋, 王桂云, 郑昌洙, 等. 南黄海溶解氧的垂直分布特性 [J]. 海洋学报, 1999, 21(5): 72-77.
- [4] 郭卫东, 杨逸萍, 弓振斌, 等. 台风暴雨影响期间厦门湾海水盐度、pH、溶解氧和 COD 变化特征 [J]. 海洋科学, 2001, 25(7): 1-5.
- [5] Martin Powilleit, Jan Kube. Effects of severe oxygen depletion on macrobenthos in the Pomeranian Bay (southern Baltic Sea): a case study in a shallow, sublittoral habitat characterised by low species richness [J]. *Journal of Sea Research*, 1999, 42: 221-234.
- [6] 郭培玲. 测定溶解氧的水样保存时间的实验分析 [J]. 甘肃水利水电技术, 1999, 2: 59-60.
- [7] 金中华. 碘量法测定地表水中溶解氧的改进 [J]. 干旱环境监测, 1998, 12(2): 114-115.
- [8] 姜令萍, 宋 英, 于云翠. 浅谈影响水中溶解氧测定的相关因素即干扰排除方法 [J]. 山东环境, 1998, 85(4): 17-18.
- [9] Summers J K, Weisberg S B, Holland A F. *et al.* Characterizing dissolved oxygen conditions in estuarine environments [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 1997, 45(3): 319-328.
- [10] 获凌峰, 郑连清. 关于溶解氧值代表性的探讨 [J]. 中国环境监测, 1994, 12(2): 61-62.
- [11] 张葭冬. 膜电极法与碘量法测定长江水溶解氧的对比试验 [J]. 环境保护科学, 1994, 20(1): 58-59.
- [12] 于伟东. 溶解氧电极的精度和准确性分析 [J]. 水资源保护, 1999, 55(1): 40-42.
- [13] 郭锦宝. 化学海洋学 [M]. 厦门: 厦门大学出版社, 1997. 300.
- [14] 姚 勇. 在 Winkler 法测定氧含量过程中生产绝对标准化水的新仪器 [J]. 海洋技术, 2000, 19(1): 74-76.

The precise calibrations on dissolved oxygen data from DO probe and classical titration

PENG Xing-yue¹, HONG Zai-zhan²

(1. State Lab for Tumor Cell Engineering in Xiamen University, School of Life Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Xiamen Marine Environment Monitoring Station, East China Sea Branch, SOA, Xiamen 361002, China)

Received: Dec., 26, 2002

Key words: dissolved oxygen; dissolved oxygen probe; dissolved oxygen measurement; Winkle titration

Abstract: A simple device was designed to generate water samples of different dissolved oxygen (DO) including water sample of close to no dissolved oxygen. The comparative study of dissolved oxygen data from DO probe and that from Winkle titration was based on these sample covering 0~18 mL/L DO. Although there is a good linear correlation between these two methods, data from titration were a little higher than those from DO probe, especially when DO was close to zero. Results proved that DO probe worked more accurately in anoxic water than Winkle titration. Some methods and formulas were presented to revise DO data from both DO probe and Winkle titration.

(本文编辑:张培新)