

# R Y-3溶氧仪测试结果分析\*

滕怀德 龚德俊 李维森 徐永平

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

**摘要** 给出了作者研制的 RY-3溶解氧测试仪的银极电位与美国 YSI-58溶氧仪的银极电位(在海水中均以甘汞电极为参比电极)对比测试的误差分析,对 RY-3溶氧仪与 YSI-58溶氧仪现场对比测试的结果进行误差分析。并介绍了国家标准物质研究中心和青岛计量测试所对 RY-3溶氧仪的测试结果。

**关键词** 溶解氧,最小二乘法,相关系数,标准差

RY-3溶氧仪的原理、电路和程序设计已在文献[1]作了介绍,不再赘述。本文主要分析 RY-3溶氧仪与美国 YSI-58溶氧仪传感器电极电位和整机的对比测试结果,并介绍计量部门对 RY-3溶氧仪的测试结果。

表1 银电极与汞电极在海水中的电势差

Tab. 1 The potential differences between the silver electrodes and calomel electrode in the seawater

$M_{R_1}$ (mA)	$U_{A_1}$ (mA)	$\Delta_1 = U_{R_1} - U_{R_2}$ (mA)	$\Delta^2$
-120	-106	+14	196
-128	-110	+18	324
-129	-109	+20	400
-100	-105	-5	25
-112	-106	+6	36
-118	-106	+12	144
-101	-105	-4	16
-111	-105	+6	36
-112	-100	+12	144
-112	-110	+2	4

## 1 电极电位对比测试结果分析

溶氧仪研制成败的关键是电极的长期稳定性的问题。特别是银极使用一段时间后就变黑,严重影响电极的性能。美国 YSI-58溶氧仪的传感器银极就解决了银极变黑的问题。作者改进了银极的加工工艺并对银极表面进行了特殊的化学处理,电极使用一年多与美国的银极在外观上是一样的,并对电极电位进行了对比测试,

1995年第5期

测试结果见表1。

设自制的银极与甘汞电极间在海水中电位差为  $U_R$ , 美国 YSI-58银电极与甘汞电极在海水中的电位差为  $U_A$ 。

$$\text{均方差 } \Delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n}} = \sqrt{\frac{1257}{10}} \approx 11(\text{mV})$$

说明作者研制的电极与美国 YSI-58的电极电位误差平均为 11mV, 这约合 0.1mg/L 的误差, 可见该电极与美国 YSI-58的电极性能是一样的。

## 2 RY-3溶氧仪与美国 YSI-58溶氧仪现场对比测试结果误差分析

用两台 RY-3溶氧仪(传感器分别为 7# 和 8#)到养虾场与美国 YSI-58型溶氧仪进行对比, YSI-58溶氧仪是一种精密的数字化溶氧仪, 分辨率为 0.01mg/L, 准确度为  $\pm 0.03\text{mg/L}$ , 对比测试结果见表2和表3。

\* 青岛市委资助项目。

在 RY-3溶氧仪研制过程中, 得到了刘瑞玉和顾宏堪先生的指导以及刘明星先生的帮助, 詹滨秋先生对研制的银电极进行了化学表面处理, 乳山市水产供销公司对虾养殖场于义德厂长帮助进行了现场对比试验, 给予了热情支持, 国家标准物质研究中心和青岛市计量测试所对该仪器进行了检定。在此, 一并表示感谢。

收稿日期: 1994年12月25日

表2 使用7号探头的RY-3与YSI测试对比数据

Tab. 2 The field test data of RY-3 used No. 7 probe and YSI

时间(时:分)	YSI 58(mg/l)	7#(mg/L)
9:05	4.5	4.3
9:20	4.8	4.7
9:40	5.0	4.7
10:10	5.2	4.7
10:40	5.4	5.0
11:00	5.6	5.4
11:15	5.7	5.4
13:30	6.0	5.4
11:40	6.0	5.4
11:50	6.2	5.8
12:00	6.3	6.5

表3 使用8号探头的RY-3与YSI测试对比数据

Tab. 3 The field test data of RY-3 used No. 8 probe and YSI

时间(时:分)	YSI 58(mg/l)	8#(mg/l)
8:20	5.9	6.0
8:40	6.1	6.3
9:00	6.3	6.6
9:15	6.3	6.5
9:30	6.6	6.8
9:45	6.7	6.9
10:00	6.8	6.9
10:10	6.9	6.9
10:30	7.1	7.0
10:42	7.2	7.1
10:52	7.3	7.4
11:00	8.0	8.1

下面用最小二乘法分别对表2和表3的数据进行处理。以YSI-58的测值做为 $x$ ，以作者的探头的测值为 $y$ ，对两者作线性回归方程，分析相关性和标准误差。线性回归方程可写作：

$$y = bx + a \quad (1)$$

$b$ 称为回归系数， $a$ 为直线的截距， $b$ 、 $a$ 分别用下式：

$$b = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sum x_i^2 - n \bar{x}^2} \quad (2)$$

和式

$$a = \bar{y} - b \bar{x} \quad (3)$$

求得，式中 $x_i, y_i$ 为各测量值， $\bar{x}$ 为一组测值 $x_i$ 的平均值， $\bar{y}$ 为另一组测值 $y_i$ 的平均值。 $n$ 为测量

的点数。相关性用相关系数 $r$ 表示， $r$ 用下式：

$$r = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sqrt{\sum x_i^2 - n \bar{x}^2} \cdot \sqrt{\sum y_i^2 - n \bar{y}^2}} \quad (4)$$

表示，标准差 $S$ 用下式表示：

$$S = \sqrt{\frac{|1 - r^2| [\sum y_i^2 - n \bar{y}^2]}{n - 2}} \quad (5)$$

式中各变量的意义同上。下面以7#探头的测值为 $y$ ，以YSI-58的测值为 $x$ 求其线性回归方程。

表4 方差分析结果

Tab. 4 The Analysis table of the square deviation

$i$	$x_i$	$y_i$	$x_i^2$	$y_i^2$	$x_i y_i$
1	4.5	4.3	20.25	18.49	19.35
2	4.8	4.7	23.04	22.09	22.56
3	5.0	4.7	25	22.09	23.5
4	5.2	4.7	27.04	22.09	24.44
5	5.4	5.0	29.16	25	27
6	5.6	5.4	31.36	29.16	30.24
7	5.7	5.4	32.49	29.16	30.78
8	6.0	5.4	36	29.16	32.4
9	6.0	5.4	36	29.16	32.4
10	6.2	5.8	38.44	33.64	35.96
11	6.3	6.5	39.69	42.25	40.95
$\sum x_i =$		$\sum y_i =$	$\sum x_i^2 =$	$\sum y_i^2 =$	$\sum x_i y_i =$
60.7		57.3	338.47	302.29	319.58
$\bar{x} = 5.52$		$\bar{y} = 5.21$	$\bar{x}^2 = 30.47$	$\bar{y}^2 = 27.14$	

将上表中各相应值带入式(2)得：

$$b = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sum x_i^2 - n \bar{x}^2} = 0.9784$$

$$a = \bar{y} - b \bar{x} = -0.1907$$

所以线性回归方程为：

$$y = 0.9784x - 0.1907$$

同理可求得相关系数：

$$r = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sqrt{\sum x_i^2 - n \bar{x}^2} \cdot \sqrt{\sum y_i^2 - n \bar{y}^2}} = 0.9178$$

和标准差：

$$s = \sqrt{\frac{|1 - r^2| [\sum y_i^2 - n \bar{y}^2]}{n - 2}} = 0.26(\text{mg/l})$$

检验相关性的标准是，只要 $|r|$ 大于给定置信概率下的临界值即为线性相关好。对于本例，在给定置信概率99%时的临界值为0.735，

可见  $r > 0.735$ , 所以说7#探头 YSI-58的线性相关性好。另外在给定置信概率为95%时, 两者的误差为  $\pm 2s$ 。即7#探头与 YSI-58的误差在95%的置信概率下为  $\pm 0.52\text{mg/l}$ , 用同样的步骤和方法可分别求得8#探头与 YSI-58的线性回归方程是:

$$y = 0.9599x + 0.3765$$

相关系数  $r$  为0.9723,  $s$  为0.13mg/l。经检验, 在99%的置信概率下,  $r$  大于临界值0.708。8#探头与 YSI-58在置信概率为95%时的误差为  $\pm 0.26\text{mg/l}$ 。

在比测的同时, 还比较了两台仪器的响应速度。按照 YSI-58说明书中规定, 将探头放入待测水体中, 待读数稳定30s后读数, 两台仪器都能在2min内达到稳定值。

### 3 RY-3溶氧仪检定结果

#### 3.1 国家标准物质研究中心检定结果

1991年8月27日送 RY-3溶氧仪进行检定, 现将测试结果记录如下:

按 JJG291-82复膜电极溶解氧测量检定规程进行检定。

检定室温  $22 \pm 2^\circ\text{C}$

在恒温槽中, 蒸馏水除氧和通氧进行检定。

以温克勒法为基础进行检定。

表5 检定结果

Tab. 5 The check list

水样温度 ( $^\circ\text{C}$ )	仪器示值 (不同氧浓度) (mg/L)	滴定值 (mg/L)	仪器温度值 ( $^\circ\text{C}$ )	误差 (mg/L)
21.5	7.53	7.93	21.6	-0.40
21.5	8.29	8.61	21.5	-0.32
21.4	6.01	6.53	21.4	-0.52

结论为仪器重复性好, 合格。仪器溶氧浓度误差

在  $\pm 0.5\text{mg/L}$  之内, 符合设计要求。

#### 3.2 青岛市计量测试所检定结果

从1992年开始对电极加工工艺和电路进行了改进, 并于1994年11月30日送两台样机到青岛计量测试所进行检定, 检定按 JJG291-82标准进行, 结果如下:

表6 1号机检定结果

Tab. 6 Check list for No. 1 DOM

水样温度 ( $^\circ\text{C}$ )	仪器示值 ( $^\circ\text{C}$ )	溶氧标准 (mg/L)	仪器示值 (mg/L)	误差 (mg/L)
16.5	16.7	9.85	9.52	-0.33
16.5	16.7	7.90	7.70	-0.20

表7 2号机检定结果

Tab. 7 Check list for No. 2 DOM

水样温度 ( $^\circ\text{C}$ )	仪器示值 ( $^\circ\text{C}$ )	溶氧标准 (mg/L)	仪器示值 (mg/L)	误差 (mg/L)
16.7	17.1	9.79	9.58	-0.21
16.7	17.2	7.86	8.02	+0.16

结论: 仪器氧浓度测定误差  $\leq \pm 0.5\text{mg/l}$

仪器重复性: 合格

分辨率: 0.1mg/l

符合设计要求。

从电极、仪器对比测试结果和计量标准部门的检定结果看, RY-3溶氧仪性能稳定可靠, 达到了设计技术要求, 但是还有改进的必要, 一是电极的装配工艺需要改进, 以减小响应时间, 提高仪器的稳定性, 另一方面使仪器小型化, 便于现场使用。

#### 参考文献

- [1] 徐永平, 1992. 海洋科学 2: 33~36.  
 [2] 田耀吾编著, 1984. 概率统计基础, 电子工业出版社。

# THE ANALYSES OF THE MEASUREMENT RESULTS OF MOD-OL RY-3 DISSOLVED OXYGEN METER

Teng Huaide, Gong Dejun, Li Weisen and Xu Yongping

(*Institute of Oceanology Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071*)

Received; Dev. 25, 1995.

**Key Words:** Dissolved oxygen, Least square, Correlation, Standard deviation

## Abstract

The paper reports the comparison between the silver electrode potentials, which are relative to calomel electrode in the seawater, of RY-3 dissolved Oxygen meter (DOM) developed by the authors and that of YSI DOM made in USA as well the field test comparison between RY-3 and YSI DOM. It also analyses both the measurement errors.

The paper also introduces the results measured by National Standard Material Center and Qingdao Metrology Center.