

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2015.01.008

# 化学探头法与荧光光谱法测定水中溶解氧量

张涛 刘金巍 蔡五田 曹月婷 赵淼

(中国地质调查局 水文地质环境地质调查中心,河北 保定 071051)

**摘要** 探讨了化学探头法和荧光光谱法测定水中溶解氧的关系。分别用  $F$  检验和  $t$  检验对两组数据进行了比较,结果表明两组数据的精密度和系统误差都没有显著差异,两种方法测定溶解氧的相对标准偏差(RSD, $n=9$ )分别为 0.35%,0.33%。进而又探讨了溶解氧与 NaCl 含量、温度之间的关系,结果表明溶解氧含量随 NaCl 含量的增加、温度的升高而逐渐降低。

**关键词** 化学探头法;荧光光谱法;溶解氧;显著性差异; $F$  检验; $t$  检验

中图分类号:O657.3;TH744.1 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2015)01-0028-03

## Determination of Dissolved Oxygen by Electrochemical Probe Method and Fluorescence Method

ZHANG Tao, LIU Jinwei, CAI Wutian, CAO Yueting, ZHAO Miao  
(Center for Hydrogeology and Environmental Geology, CGS, Baoding, Hebei 071051, China)

**Abstract** The relationship between the electrochemical probe method and the fluorescence method for the determination of dissolved oxygen in water was discussed.  $F$ -test and  $t$ -test were applied to compare the precision and systematic errors of the two methods by two groups of experimental data. The results showed that they were not significant differences. The relative standard deviations (RSDs,  $n=9$ ) of the two methods were 0.35% and 0.33%, respectively. The relationship between dissolved oxygen and temperature, NaCl content were also discussed. It is clear that the dissolved oxygen content decrease with the increase of the content of NaCl and with the increase of temperature.

**Keywords** electrochemical probe method; fluorescence method; dissolved oxygen; significant difference;  $F$ -test;  $t$ -test

### 0 前言

溶解氧不仅能反映水中生物生长状况,同时也是反应水体污染程度和自净能力的一种依据,因此溶解氧作为水质调查的一个重要指标<sup>[1]</sup>。溶解氧(Dissolved oxygen, 缩写 DO)是  $O_2$  以分子的形式溶解在水中,是大气通过水表面和水生植物在光合作用释放的氧气进入到水中<sup>[2]</sup>。溶解氧不稳定,受空

气中氧分压、温度、盐度以及水中含有的有机、无机物质等多方面因素的影响<sup>[3-4]</sup>。目前,测定水中溶解氧最常用的方法是碘量法(Winkler 法)和氧化电极法(Clark 电极法)<sup>[5]</sup>,为了更加精准地测定水中的溶解氧,研究者开发了更多的测试方法,如电导法<sup>[6]</sup>、电位法<sup>[7]</sup>、光度法<sup>[8]</sup>、飞行时间质谱法<sup>[9]</sup>、红外光谱法<sup>[10]</sup>、膜电极法<sup>[11]</sup>、气相色谱法<sup>[12]</sup>、原子吸收光谱法等。

收稿日期:2014-09-07 修回日期:2014-12-11

基金项目:中国地质调查局项目,典型水土污染区水文地质调查评价(1212011220985);青藏高原重点地区地下水水质调查评价(12120114059601)资助

作者简介:张涛,男,助理工程师,主要从事环境分析。E-mail:277169074@163.com

化学探头法由两个金属电极和选择性膜组成,氧和一定数量的其它气体可透过这层薄膜,但水和可溶性物质的离子几乎不能透过这层膜。在外加电源的条件下,两个金属电极之间形成了一定的电势差,这样使金属阳离子进入溶液,同时  $O_2$  在阴极上被还原并产生电流,在一定温度下电流的大小和水样中溶解氧的含量成正比。

荧光光谱法是测溶解氧仪传感器前端覆盖了一层特殊的荧光材料,这层荧光物质被光源发出的蓝光照射时,荧光物质就会受到激发并发出红光。发出红光的时间随水中氧分子含量的增加而减少,记录这段时间;在发光时间和氧气分子浓度建立关系,经过温度补偿等,最终输出溶解氧含量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与材料

HQ40D 双路输入多参数数字化分析仪(美国 HACH);sensION156 便携式多参数测量仪(美国 HACH);BSA124S 型电子天平(德国 Sartorius);Molelement 1810a 型摩尔元素型超纯水机(上海摩勒科学仪器有限公司);低温恒温槽 SDC-6(宁波天恒仪器厂)。

氯化钠(分析纯),所用实验用水为二次去离子水。

### 1.2 NaCl 溶液的配制

依次准确称取 10,20,40,60 mg NaCl 放入烧杯中,加去离子水溶解,转移至 1 000 mL 容量瓶中,定容到刻度,摇匀,配制成 10,20,40,60 mg/L 的 NaCl 溶液。

### 1.3 样品测定

首先按照仪器要求对测溶解氧电极进行校准,校准结束后,用去离子水清洗电极,开始进行样品测试。取 1 000 mL 水样放入烧杯中,将探头轻轻放入水中进行测试,待读数稳定后,记下该数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 精密度实验

分别用 HQ40d 和 sensION156 测试同一个样品,连续测定 9 次,读数稳定记录数据,结果见表 1,根据溶解氧含量计算相对标准偏差,荧光光谱法和化学探头法的相对标准偏差分别为 0.35% 和 0.33%,这表明两台仪器都具有较好的精密度。

### 2.2 F 检验

根据表 1 中数据分别计算出荧光光谱法和化学探头法的标准偏差  $S_1$  和  $S_2$ ,其中  $S_1 = 0.03$  和  $S_2 =$

0.028,进而计算出两组数据的方差  $S_1^2$  和  $S_2^2$ ,用  $F$  检验对两组数据精密度的差异性进行检验,依据公式(1)计算出  $F$  值:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0.03^2}{0.028^2} = 1.148 \quad (1)$$

表 1 精密度实验结果

Table 1 Precision tests( $n=9$ )		/( $mg \cdot L^{-1}$ )				
分析方法	测定值					RSD/%
荧光光谱法	8.58	8.58	8.56	8.51	8.54	0.35
	8.53	8.51	8.51	8.51		
化学探头法	8.55	8.55	8.49	8.52	8.48	0.33
	8.51	8.50	8.48	8.54		

查表可知  $F_{0.05}(8,8) = 3.44$ ,  $1.148 < 3.44$ ,  $F < F_{0.05}(8,8)$ ,这说明两种方法的精密度没有显著的差异。

### 2.3 t 检验

由 2.2 可知,荧光光谱法和化学探头法的精密度没有显著差异,因此用  $t$  检验比较两种方法平均值的差异程度, $t$  的计算公式如(2)式:

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2(n_1-1) + S_2^2(n_2-1)}{(n_1-1) + (n_2-1)} \times \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}} \quad (2)$$

式中  $n_1, n_2$  分别是荧光光谱法和化学探头法测定溶解氧的次数; $\bar{X}_1, \bar{X}_2$  分别为两组测试数据的平均值, $S_1$  和  $S_2$  分别是荧光光谱法和化学探头法测试数据的标准偏差。由公式(2)计算出  $t = 1.705$ ,查表可知  $t_{(0.05,8)} = 2.306$ ,  $t < t_{(0.05,8)}$ ,说明这两种方法没有显著差异,不存在系统误差。

### 2.4 NaCl 含量对溶解氧的影响

依次将溶解氧探头轻轻放入 0,10,20,40,60 mg/L 的 NaCl 溶液中进行测定,待仪器读数稳定后,记录数据,每测完一个样品后,要用去离子水对探头进行反复冲洗。化学探头法测定溶解氧时,要不断搅动。测试结果表明,随着 NaCl 含量的增加,溶解氧含量逐渐降低(见图 1)。

### 2.5 温度对溶解氧的影响

取 5 杯相同的去离子水分别将温度控制到 5,15,25,35,45  $^{\circ}C$ ,然后依次用化学探头法和荧光光谱法分别测定这些水样中的溶解氧,结果表明,溶解氧的含量随着温度的升高而降低,两种方法的变化趋势相似(见图 2)。

### 2.6 荧光光谱法、化学探头法与碘量法测试结果对比

研究组分别用荧光光谱法、化学探头法及碘量法对某铬污染场地周边井水中溶解氧含量进行测

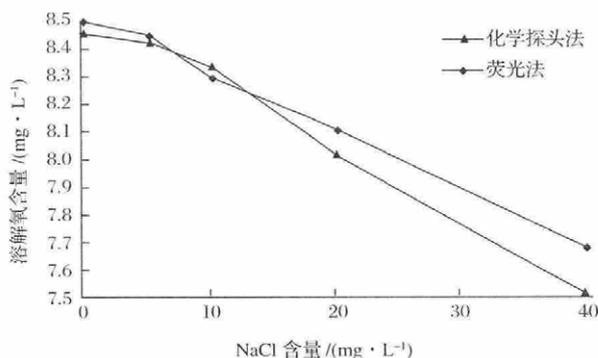


图1 NaCl含量对溶解氧的影响

Figure 1 The influence of NaCl content on dissolved oxygen.

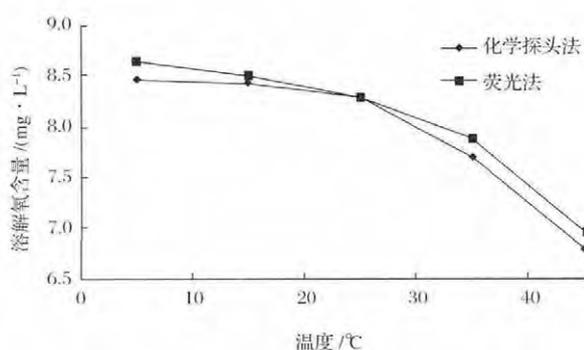


图2 温度对溶解氧的影响

Figure 2 The influence of temperature on dissolved oxygen.

试,结果见表2。

表2 水中溶解氧含量测定结果

Table 2 Results of determination of the content of dissolved oxygen in water

编号	荧光光谱法	化学探头法	碘量法	编号	荧光光谱法	化学探头法	碘量法
1	2.02	1.99	2.05	21	3.65	3.59	3.68
2	6.27	6.25	6.31	22	3.54	3.45	3.59
3	7.93	7.60	7.82	23	2.6	2.57	2.64
4	6.02	5.97	5.88	24	3.29	3.25	3.27
5	8.71	8.70	8.75	25	2.83	2.78	2.81
6	1.84	1.79	1.91	26	2.74	2.71	2.74
7	3.83	3.78	3.81	27	3.46	3.44	3.45
8	4.91	4.89	4.93	28	4.84	4.83	4.81
9	3.85	3.83	3.75	29	4.99	4.96	5.01
10	2.97	2.94	2.89	30	5.25	5.19	5.21
11	3.45	3.43	3.47	31	6.55	6.50	6.53
12	2.33	2.29	2.34	32	7.77	7.72	7.74
13	3.54	3.51	3.55	33	2.68	2.62	2.65
14	2.15	2.14	2.21	34	1.98	1.94	2.01
15	7.52	7.48	7.51	35	1.09	1.04	1.06
16	1.98	1.97	1.89	36	2.35	2.31	2.37
17	2.01	1.99	2.16	37	9.29	9.22	9.27
18	4.47	4.43	4.45	38	5.79	5.76	5.81
19	2.02	1.99	2.13	39	8.77	8.72	8.73
20	6.16	6.15	6.21	40	2.72	2.70	2.75

### 3 结论

本文首先用  $F$  检验和  $t$  检验对比了荧光光谱法和化学探头法精密度差异和系统误差,结果表明这两种方法的精密度和系统误差都没有显著差异,并且荧光光谱法和化学探头法在测定溶解氧都具有较好的精密度。其次又分析了 NaCl 含量和温度对溶解氧的影响,结果显示溶解氧随 NaCl 含量的增加和温度的升高而逐渐降低。同时对比了荧光光谱法、化学探头法与碘量法对环境水样的测试结果,结果显示这三种方法没有明显差异,由于荧光光谱法和化学探头法操作简便,更能适用于野外现场测试。

### 参考文献

- [1] Omar I Abdul-Aziz, Khandker S Ishtiaq. Robust empirical modeling of dissolved oxygen in small rivers and streams: Scaling by a single reference observation[J]. Journal of Hydrology, 2014(511):648-657.
- [2] 张莹莹,张经,吴莹,等. 长江口溶解氧的分布特征及影响因素研究[J]. 环境科学, 2007, 28(8):1649-1654.
- [3] Ryan T Bailey, Mehdi Ahmadi. Spatial and temporal variability of in-stream water quality parameter influence on dissolved oxygen and nitrate within a regional stream-network[J]. Ecological Modelling, 2014(277):87-96.
- [4] 曹宇峰,李蔚萍,林春梅,等. 多参数水质测试仪和碘量法测定海水溶解氧含量的比较与分析[J]. 海洋技术, 2013, 32(1):60-63.
- [5] 王琪,袁翠. 碘量法测定水中溶解氧方法改进[J]. 环境研究与监测, 2007, 20(3):31-33.
- [6] 于军晖,杨慧仙,杨胜圆,等. 电导滴定法测定水中溶解氧的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(1):24-25.
- [7] Sanchez-Pedreno C, Ortuno J A, Hernandez J. Determination of chlorine and dissolved oxygen in waters and of ascorbic acid in pharmaceuticals by iodimetric potentiometric titration using a plasticized[J]. Analytica Chimica Acta, 1996, 333(1/2):107-113.
- [8] 刘桥阳,刘俊,郭建林,等. 分光光度法测定水中溶解氧[J]. 环境工程, 2008, 26(5):92-94.
- [9] 杨倩倩,马红权,郭飞飞,等. 脉冲熔融-飞行时间质谱法测定 Nd-Fe-B 材料中的氧、氮、氢[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(4):38-40.
- [10] 杨倩倩,张长均,赵雷,等. 惰气熔融-红外光谱法测定锆铈中的氧[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(2):60-62.
- [11] 景立新,邱洪久,冯仲扬,等. 膜电极法测定水质中溶解氧[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(6):686-687.
- [12] 余道龙,杨鸣明,胡毅志,等. 真空分离-气相色谱法直接测水中总溶解气体和溶解氧[J]. 环境科学丛刊, 1984, 5(3):55.