

# 测试仪和碘量法测定海水溶解氧含量的比较与分析

洪海洋,董炜峰,袁春伟,陈瑶

(国家海洋局厦门海洋环境监测中心站 厦门 361008)

**摘要:**文章通过用 SMARTROLL™ RDO 测试仪和碘量法测定海水中溶解氧含量,分析两种方法间系统偏离差异的显著程度。探讨 SMARTROLL™ RDO 测试仪业务化应用的可行性,在保证监测质量的前提下,切实提高监测工作效率。结果表明,SMARTROLL™ RDO 测试仪和碘量法两种方法间系统偏离差异不显著,所测结果的精密性相等,建议将其应用到日常海洋监测工作中去。

**关键词:**溶解氧;碘量法;光学溶解氧法;SMARTROLL™ RDO 测试仪;显著性差异

中图分类号:X834;P7

文献标志码:A

文章编号:1005-9857(2017)09-0117-03

## Comparison and Analysis on the Determination of Dissolved Oxygen in Seawater by SMARTROLL RDO and Iodometry

HONG Haiyang, DONG Weifeng, YUAN Chunwei, CHEN Yao

(Central Marine Environmental Monitoring Station of Xiamen, SOA, Xiamen 361008, China)

**Abstract:** The SMARTROLL RDO is a simple and rapid method for the determination of dissolved oxygen in seawater. By the method of SMARTROLL RDO and iodimetry, dissolved oxygen in seawater is measured respectively. After comparing with iodimetry method and t inspection, it was found that these two methods had no significant difference. The F-test results showed that the SMARTROLL RDO is reliable and able to provide better data quality. This proved that SMARTROLL RDO could be applied to monitor dissolved oxygen in seawater on daily work.

**Key words:** Dissolved oxygen, Iodimetry, Fluorescence methods, SMARTROLL RDO, Significant difference

### 1 引言

溶解氧(DO)是指溶解于水中的分子状态的氧的含量,它以每升水中含氧气的毫克数表示。水中溶解氧含量是水质重要指标之一,也是水体净化的重要影响因素,溶解氧高有利于对水体中各类污染物的降解,从而使水体较快得以净化;反之,溶解

氧含量低,则水体中污染物降解较缓慢<sup>[1]</sup>。

溶解氧对水生生物的生存与发展起着决定性的作用,对水中金属构件的腐蚀也有重要的影响。所以它对海洋环境保护、渔业水产养殖和海洋工程等领域具有重要意义,在相关行业使用论证或环评中可作为重要特征要素。所以,各级海洋行政主管部门

收稿日期:2017-03-21;修订日期:2017-07-18

基金项目:海洋公益性行业科研专项项目(201505012)。

作者简介:洪海洋,助理工程师,研究方向为海洋环境检测分析

部门想要采取科学有效的措施积极应对海洋环境污染突发事件、实施海洋事务管理,就需要快速准确地获取溶解氧等现场数据<sup>[2]</sup>。

常见的溶解氧的测定方法有碘量法和仪器法。碘量法主要为海洋监测规范里的碘量滴定法,仪器法则有电化学分析法、光学分析法和色谱分析法等。目前应用最广泛的主要是电化学探头法、光学溶解氧传感器法和碘量滴定法<sup>[3-6]</sup>。电化学探头法采用膜法测定,其测定准确度差异较大,且存在数据稳定性差等问题。光学溶解氧法是近年来较为先进的方法,其仪器稳定性好,设备较易维护。碘量法是海洋监测规范标准方法,为仲裁法。但碘量法分析过程需经过水样的固定、滴定及干扰排除等,涉及化学试剂的使用和样品的保存运输,操作步骤繁琐,试验周期较长,干扰因素较多<sup>[7-8]</sup>。所以亟须一种可现场测定,并且所测数值误差在可接受范围内的精密仪器来提高工作质量和效率。

SMARTROLL™ RDO 测试仪,它具有便携、简单、快速、准确等特点,适合多种水现场快速测定和连续监测。由于该测试方法和原理与海洋监测规范中的碘量法不同,所以需要 SMARTROLL™ RDO 测试仪与碘量法进行比对实验,以此来判定其监测结果是否准确、可靠。

## 2 实验方法

### 2.1 碘量法

(1)方法原理。水样中溶解氧与氯化锰和氢氧化钠反应,生成高价锰棕色沉淀。加酸溶解后,在碘离子存在下即释出与溶解氧含量相当的游离碘,然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定游离碘,换算溶解氧含量。

(2)主要试剂。氯化锰溶液:称取 210 g 氯化锰( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ),溶于水,并稀释至 500 mL。碱性碘化钾溶液:称取 250 g 氢氧化钠(NaOH),在搅拌下溶于 250 mL 水中,冷却后,加 75 g 碘化钾,稀释至 500 mL,盛于具橡皮塞的棕色试剂瓶中。硫酸溶液(1+1):在搅拌下,将 50 mL 浓硫酸( $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ )小心地加到同体积的水中,混匀。盛于试剂瓶中。硫代硫酸钠溶液: $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)=0.01 \text{ mol/L}$ 。淀粉溶液:5 g/L。碘化钾(KI,化学纯,干燥)。碘酸

钾标准溶液: $c(1/6KIO_3)=0.0100 \text{ mol/L}$ 。

(3)仪器设备。25 mL 溶解氧滴定管;电磁搅拌器;125 mL 水样瓶(容积须经校正);250 mL 碘量瓶;250 mL 锥形烧瓶;定量加液器、移液吸管等一般实验室常备仪器和设备。

(4)测试步骤。水样固定后约 1 h 或沉淀完全后打开瓶塞,小心地虹吸出水样瓶上层清液至 250 mL 锥形瓶中,立即向水样瓶注入 1.0 mL 硫酸溶液。塞好瓶塞,振荡样品瓶至沉淀全部溶解。将处理后的水样,并入锥形瓶中,将其置于电磁搅拌器上搅拌。用已标定的硫代硫酸钠溶液进行滴定。待溶液呈淡黄色时,加 1 mL 淀粉溶液,继续滴定至蓝色刚刚褪去,用样品复洗样品瓶,并再次滴定至蓝色刚刚褪去,记录滴定管读数<sup>[9]</sup>。

### 2.2 仪器法

(1)仪器设备。SMARTROLL™ RDO 测试仪是 In-Situ 公司生产的第二代荧光法溶解氧传感器,可自动感测水样温度,并自动进行溶解氧固定盐度补偿和饱和度气压补偿,仪器和电极经过国家计量部门的检定,结果合格。

(2)方法原理。SMARTROLL™ RDO 测试仪是利用“动态荧光猝灭”的原理测量溶解氧的。荧光法溶解氧传感器这种低维护传感器使用了有生命周期的光学技术,能提供稳定精确的结果。当被蓝光照射时,浸在能穿透气体传感金属箔中的剂量片发出红色的光子。RDO 能测量反射信号的相位(延迟),再和发射信号相比较。剂量片中氧的存在能熄灭荧光,使反射信号的相位发生偏移,反射信号通过光电二极管探测到。测量到蓝色发射光和红色反射光的相位差,就能用来定量 DO<sup>[10]</sup>。

(3)测试步骤。首先打开下载到智能手机里的 iSitu 应用程序,并通过蓝牙功能连接手机与仪器,将校准后的探头深入待测水体中,若流速较大可在电缆上加重铅鱼。然后点击软件上的“RECORD”按钮即可进行数据采集,单个数据采集时间约为 10 秒,每个样品采集 5 个数据,数据自动保存到软件里,统计数据取平均值,同时进行仪器比对,即用两个经过检定、校准的 RDO 传感器对同一样品进行测试,每组数据再现性优于 0.05 mg/L。

## 2.3 统计分析方法

对仪器法和碘量法获取数据采用两组数据差异的  $t$  检验法和  $F$  检验法进行统计分析<sup>[11]</sup>。

## 3 实验结果

### 3.1 比测数据

本研究于2015年8月和2016年5月在福建南部海域趋势性监测部分站位中分别用 SMARTROLL™ RDO 测试仪和碘量法测定海水中溶解氧含量,共获取测试数据107组。

### 3.2 显著性检验分析

(1) $t$  检验。根据所获取的107组测试数据可得,  $\sum d = -0.51, n = 107$ , 为比对测试组数, 则,

$$\bar{d} = \frac{\sum d}{n} = \frac{-0.51}{107} = -0.00477 \quad (1)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum d^2 - \frac{(\sum d)^2}{n}}{n-1}} =$$

$$\sqrt{\frac{0.0679 - \frac{(-0.51)^2}{107}}{106}} = 0.0249 \quad (2)$$

$$t = \frac{|\bar{d}|}{S/\sqrt{n}} = \frac{0.00477}{0.0249/\sqrt{107}} = 1.982 \quad (3)$$

按自由度  $\gamma = n - 1 = 106$ , 查  $t$  值表得  $P(2)$ ,  $t_{(0.05, 106)} = 1.984, 1.982 < 1.984, t < t_{\alpha}$ , 可知两种检测方法差异不显著。

(2) $F$  检验。根据所获取的107组测试数据分别计算两种方法的样本均值  $\bar{X}$ , 仪器法均值  $\bar{X}_1 = 6.60$ , 碘量法均值  $\bar{X}_2 = 6.60$ , 再根据式(4)计算各自样本方差。

$$S = \frac{\sum (X_i - \bar{X}_i)^2}{n-1} \quad (4)$$

其中  $n = 107$ , 为比对测试组数, 计算可得:  $S_1 = 0.869, S_2 = 0.870$ 。

$$\text{则 } F = \frac{S_2}{S_1} = \frac{0.870}{0.869} \approx 1 \quad (5)$$

两种方法方差自由度均为  $\gamma = n - 1 = 106$ , 查  $F$  值表,  $F_{0.05(106, 106)} = 1.39, 1 < 1.39, F < F_{0.05(106, 106)}$ , 可知两种方法所测结果的精密度相等。

## 4 结论与建议

(1)由107组实验数据可看出,两种方法数据差

值在  $0 \sim 0.08 \text{ mg/L}$ , 其中有 94% 的数据是符合监测规范要求  $0 \sim 0.05 \text{ mg/L}$  这个差值范围的。

(2)从显著性检验分析可知,所测结果的精密度相等,所以两种测定方法的差异性不显著。

(3)综上所述:碘量法虽为监测规范中的仲裁法,但碘量法分析过程需经过水样的固定、滴定及干扰排除等,涉及化学试剂的使用和样品的保存运输,操作步骤繁琐,试验周期较长,干扰因素较多;而 SMARTROLL™ RDO 测试仪便于携带、自动化程度高、操作简单、人为误差小、无须配制试剂、测试速度快、适合现场快速测定和连续监测。通过本研究可知,该仪器法与碘量法所测数据结果差异不显著,SMARTROLL™ RDO 测试仪所测溶解氧含量范围在  $5.03 \sim 9.25 \text{ mg/L}$ , 满足日常工作需求,建议推广应用到日常海洋监测工作当中。

## 参考文献

- [1] 刘和蓉.水中溶解氧测定方法浅析[J].科协论坛,2013,12(121):3.
- [2] 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(1):60-63.
- [3] 陈浩,苏杭,李庆,等.水中溶解氧的测定[J].分析科学学报,2005,21(2):215-216.
- [4] 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.
- [5] 梁秀丽,潘忠泉,王爱萍,等.碘量法测定水中溶解氧[J].化学分析计量,2008,17(2):54-56.
- [6] 刘桥阳,刘俊,郭建林.分光光度法测定水中溶解氧[J].环境工程,2008,26(5):92-94.
- [7] 蓝海明,郭航向,邓怡.调节 pH 抑制亚硝酸盐对碘量法测定溶解氧干扰的抑制作用[J].现代化工,2011,31(12):93-95.
- [8] 郭航向.亚硝酸盐对碘量法测定溶解氧干扰的机理探讨[J].广东化工,2011,38(12):128-129.
- [9] 国家海洋局.海洋监测规范(第4部分):海水分析:GB17378.4—2007[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [10] 房景辉,邹健,刘毅,等.基于物联网技术的水质监测系统中不同溶解氧传感器应用效果初探[J].山东农业科学,2016,48(4):134-138.
- [11] 国家海洋局.海洋监测规范(第2部分):数据处理与分析质量控制:GB17378.2—2007[S].北京:中国标准出版社,2007.