

海水溶解氧测定方法的研究*

张荣坤 罗颖华 万 桢 蔡维平

(厦门大学)

一、前 言

溶解氧是海洋调查中化学要素部分的重要项目之一。“海洋调查规范”目前仍采用经典的 Winkler 修正法,由于此方法操作费时,劳动强度大,而且会引起主观误差,因此迫切要求改用仪器分析方法以提高海洋调查工作的质量。

综观国内外有关海水溶解氧现场测定仪文献,分析其准确度较差的原因,经过较长时间的实践摸索,我们提出了恒电位时安法,并按此方法原理研制成 SY-1 型水中溶解氧测定仪,并采用脱膜氧电极测定海水溶解氧,经过近两年的实验室考验和船上的试用,达到了设计要求:测氧范围 0—8 ml O₂/l,测氧精度为 ±1—1.5%,测定速度 1—2 分钟/次,电极有效使用期 1—1.5 年,维护方便,适宜海洋调查船上实验室用。

近三十余年来,海水溶解氧测定的仪器和氧探头多数仍然采用 Clark 电极伏安法,附加温度、压力等补偿装置构成。Landinghan 及 Greene^[14]在探头内设计了水深补偿装置,沉入 700 米水深,实验结果表明存在上升、下降、响应滞后所引起的复杂误差达 ±20%,Grasshoff^[17]也用 Clark 式的氧探头进行了多次海上试验,晚期提出同步测温、测深和测氧装置进行校正,其测定误差为 ±3%。

Khramov^[7]、Соловьёв^[18]等也进行了类似研究,但他们均没有达到预期效果,误差仍然较大。

Clark 式的复膜氧电极目前在准确度方面仍然没有能够满足较高测量精度的原因在于:①电极覆盖的塑料半透膜,不仅能透过氧气,而且也能透过二氧化碳和水汽,氧还原使电极表面溶液 pH 值逐渐增高,久之则生成沉积层。②氧电极腔内电解质溶液中氧含量在电极启用后逐渐消耗,同时被测水样中的氧会部分扩散而进出电极腔,导致氧电极基底改变。③电极更换底液及半透膜之后灵敏度改变,用 Clark 电极伏安法和原电池法设计的仪器是测定氧的扩散电流,它直接受膜的扩散逸度所控制,水样温度、流速、压力等因素的变动将直接影响测定的准确度,同时其有关校正系数将随膜材料及加工方法而异,目前多数仪器上采用热敏电阻配合桥式电路进行温度补偿,但当更换新膜时,必须重新进

本文1979年10月16日收到。

* 张红枫等参加了出海试验。

行相应的调整, 而其准确度仍不理想。④ Clark 引入半透膜克服了固体电极被干扰和污染, 但另一方面也引入了响应滞后和“边缘效应”所产生的偏差。

为了确保测试结果的可靠性, 必须用标准溶液进行溶氧仪氧电极的校正。Pijanowski^[12] 试验了国际上九种名牌的氧电极和测氧仪, 其中六种产品的偏差为 $\pm 5\%$, 最大的偏差可达 $\pm 25\%$ 。此外, 当前国内外已生产的 Clark 式氧电极的使用寿命尚未获得令人满意的结果。

Whitfield^[15] 在“化学海洋学”一书中, 详细叙述了此种电极在海洋上使用情况, 指出尽管 Clark 电极已采用温度、压力、流速等补偿装置, 但其最高精度仅能达到 $\pm 2.5\%$, 因此他认为 Clark 氧电极在海洋学上基本不能应用而得不到声誉。

Gillepie^[4] 等提出测 Tl^{2+} β 强度间接测定水中氧的方法。也有应用已知金属铊与水中氧等当量反应用电导法或极谱法测定 Tl^+ 量, 以间接测定水中溶解氧, 其传感器命名铊探针。Swinerton^[13] 等提出气体色谱法同时测定海水中的氧、氮和氩, 氧的再现性为 $\pm 3\%$ 。由此可以看出这些方法难以达到海洋现场的使用要求, 因此海水中溶解氧的测定, 不论在测试方法的选择上, 或按已被多数采用的 Clark 电极的伏安法设计的仪器, 在使用上还存在着困难, 所以氧的测量探头还处于研究中。

Lilley^[8] 等采用 Clark 电极, 利用薄膜来分离氧, 让膜内外的溶解氧达到平衡后, 在外加电压 -0.7 伏时, 测定薄膜与电极表面这一薄层间支持电解质中的溶解氧, 记录 $i-t$ 曲线, 选取某特定时间 t , 获得 $i-c$ 关系, 选定测量扩散电流的位置 (t') 在迅速下降部分, 可以消除温度的影响, 但其灵敏度与测量时间 (t') 关系颇大, 其测试精度较差。Mancy^[9] 也提出类似原理的脉冲法, 但其测定结果的准确度未能达到预期效果。

Lilley, Mancy 等人的工作未能达到预期效果的原因, 在于他们所选定的测试方法本身就达不到所需的精度要求, 其次是其电极结构不能适应其测试方法的要求, 平衡时间过

长。因此我们对氧电极结构加以改进, 设计了新型的氧电极, 使膜内外的溶解氧在很短时间内迅速达到平衡, 其次采用库仑分析法作为测试方法, 在外加电压 -0.8 伏时, 用 $x-y$ 函数记录仪记录 $i-t$ 曲线 (图 1) 求出 it 量, 或用数字积分仪快速显示其电解电量, 即总库仑值的脉冲数。

由图 1 的 $i-t$ 曲线可以近似地理解瞬时电流 i , 是由两部分组成 (均扣除氧电极的残余电流):

$$i_t = i_{\text{库}} + i_{\text{残}} \quad (1)$$

$i_{\text{库}}$ ——当膜内外扩散达到平衡时, 工作阴极表面与膜间的薄层支持电解质溶液中氧分子的瞬时电解电

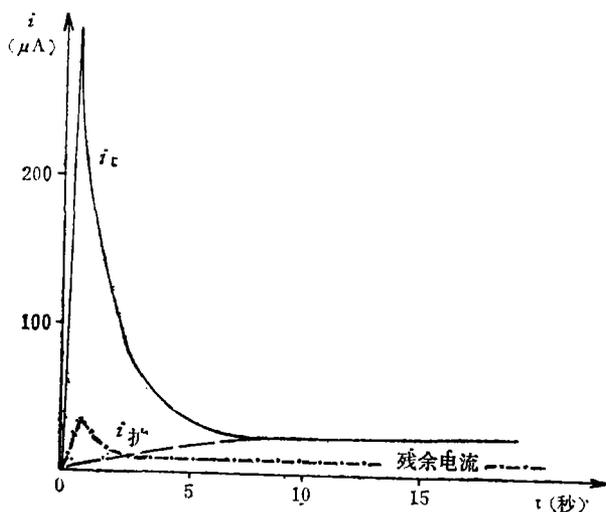


图1 微库仑法的 $i-t$ 曲线

流;

i_p ——测定过程中扩散透过膜到达工作阴极表面的瞬时扩散电流。

移项可得:

$$Q_{*} = Q_i - Q_f \quad (2)$$

按照上述原理, 我们设计了新型微库仑氧电极, 它由两个金阴极一个银/氯化银阳极构成。在第二金阴极与阳极之间衬以阴离子交换膜, 阻止银(离子)在工作阴极表面还原, 增强了电极的稳定性, 这种电极可以消除“边缘效应”和克服氧扩散至电极腔影响电极基底电流的干扰。电极水样腔约 0.2 ml, 采用快速流动更换水样, 实验得知, 流水 20—60 秒可达到膜内外溶解氧的平衡。仪器按上式设计成可逆计数式数字显示微库仑计, 先累加 10 秒求 Q_i , 然后累减 5 秒自动扣除 Q_f , 显示 Q_{*} 。实验结果证实 Q_{*} 值与水样氧含量在 0—8 ml O_2/l 范围呈良好线性关系。而且方法的温度影响较伏安法为小, 多孔金电极温度系数接近零, 平面圆盘电极约为 $\pm 1\%$; 可靠性、再现性好, 测定的准确度为 $\pm 1.5\%$ 。但在操作过程中仍需用 Na_2SO_3 溶液结合电解法控制电极的基底电流至某一定值, 且每次都要求一致。由此要耗损 2—3 分钟的时间, 每测一个水样需 5 分钟, 尚不能满足海洋调查的速度要求, 只适合陆地实验室测定污水、天然水、海水时使用。

由于微库仑氧电极表面覆以气体半透膜, 膜的扩散逸度随膜的种类而异。试验了聚四氟乙烯、聚乙烯、多孔聚四氟凝胶膜及硅橡胶膜, 发现多孔聚四氟凝胶膜的滞后较严重, 可能是预贮存在多孔气路中的氧扩散至电极表面消耗需经一段较长时间所致, 硅橡胶膜透气性能良好, 但 Q 与 C 不呈线性关系。

近年来已出现不用气体半透膜的固体电极测定水中溶解氧的尝试。Островидов⁽¹⁹⁾用多孔银为工作电极, 多孔银/氯化银为参比电极, 在同一管道让水样连续流过(5—10 毫升/秒), 实验获得 $I_D = 4 FCO_2 V/A$; I_D 与氧含量成线性关系。 K^+ 、 Li^+ 、 Sr^{++} 、 Ca^{++} 、 Ba^{++} 10 克/升, Na^+ 50 克/升及 SO_4^{--} 100 克/升无干扰, 不能有 Fe^{+++} 、 Cu^{++} 、 Ag^+ 存在, Mg^{++} 没提及。Jeter⁽⁶⁾等提出金管工作电极, 阳极为锌环, 直接浸入海水成自发电池, 当流速 ≥ 3 米/秒时, 氧分压与电流成线性关系。电流的温度系数为 3%, 采用快速恒温进行测定, pH 5—9 不产生影响。

上述文献试用脱膜氧电极, 测定精密度较差, 分析其原因是他们仍然采用极谱分析法, 从而要求电极表面性能稳定才有再现性, 而方法本身最佳测定条件, 最小偏差只能达到 $\pm 2\%$ 。考虑到微库仑法不是测定稳定扩散电流, 而是测定相对的电解电流 it 总量, 可以稍降低对电极稳定性的要求。海水中对金电极有害的物质的含量很小(ppb 级), 一般海区硫化氢基本上不存在, 试验证实有机物吸附对氧的测定影响不明显, 因此可以把保护膜脱掉。脱膜后电极表面微体积也不存在, 方法原理自然地转变成恒电位时安法。经过两年多的实践, 证明了恒电位时安法是海水溶解氧快速测定的有效方法。采用 40 秒换水, 2 秒平衡, 电解后延迟 1 秒, 记录, 然后在记数 3 秒的条件下进行测定, 经在海洋调查船上多次试用和考验后, 证明方法及仪器的稳定性、准确度均获得较满意的结果。

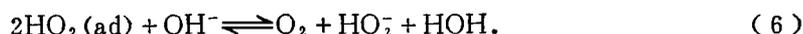
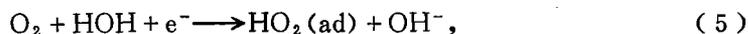
二、方法原理

氧在铂、银等贵金属构成的电极表面上还原,其电极反应历程是一复杂的四电子反应。极化曲线均不明显分裂成两个波,而表现为单一的不可逆波。我们从定量分析角度研究了用铂、银、金及玻璃炭等材料作工作阴极,银/氯化银作参比电极,在不同底液中(如氯化钾,盐酸,醋酸+醋酸钠及氯化钾+硼砂等)氧还原的极化曲线,发现在弱碱性氯化钾硼酸缓冲液介质中,用金构成的工作电极,氧电解还原反应稳定性较好,不可逆性有改善。极化曲线如图5, $i-t$ 曲线如图6。

海水含有约 0.5 M 盐类,可作支持电解质, pH 值一般在 8.2 左右。为了实现氧快速进行电解达到浓差极化,从实验获得的 $i-E$ 极化曲线中,我们选定 0.83 伏(对银/氯化银)作为定量测定的外加电解电势,其基本反应过程如下:



反应式(3),根据 Yeager⁽¹⁶⁾意见,氧在强碱性介质中,在金电极上还原,其主要反应如下:



(ad) 表示电极表面吸附。(6)式反应速率很快,可逆。(5)式为一级反应,不可逆。

(5) + (6) 式 $\alpha = 0.5$, $n = 2$, 因此可知氧还原反应的 $i-E$ 极化曲线形状主要决定于(1)式的电极反应速率常数 K_f 及电极电位 E , 所以当海水水样为静止状态时,氧在新设计的传感器中,于金盘电极上还原,其非稳态扩散电流随时间的变化公式可写成:

$$i_{t_{\text{总}}} = i_{t_f} + i_c + i_{\text{氧}}. \quad (7)$$

(7) 式 i_{t_f} 参照恒电位时安法⁽²⁾可写成:

$$i_{t_f} = i_d \pi^{\frac{1}{2}} \lambda \exp(\lambda^2) \text{erfc}(\lambda), \quad (8)$$

其中 $\lambda = K_f t^{\frac{1}{2}} / D^{\frac{1}{2}}$. (9)

λ 为包含反应常数 K_f 的函数, K_f 为给定电势 (-0.83 伏) 下的阴极反应速度常数,误差函数 erfc 的定义为:

$$\text{erfc}(\lambda) = 1 - \left(\frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}} \right) \int_0^\lambda e^{-z^2} dz. \quad (10)$$

(8) 式为氧不可逆过程的 i_{t_f} 随时间的变化函数,它与可逆过程的函数 $\exp(x^2)$, $\text{erfc}(x)$ 具有相同的形式。所以氧在电解还原开始的较短时间(数秒)内,其 i_{t_f} 电流积分值与海水本体氧浓度,在给定电解电势下,可成线性关系。即电量与氧浓度呈线性关系。

实验得出 i_c 项之 $i_c t$ 电量,相当于 $5 \mu\text{A} \cdot \text{秒}$,电容量约为 $5-10 \mu\text{f}$ 。为了提高时安法测量精度,扩展氧测定的浓度范围,就必须消去 i_c 项,即消除双电层充电电流干扰。我们提出电流脉冲结合滞后记录法,即脉冲式加入电解电位,然后延迟一秒钟开始记录瞬时电流

随时间的变化值,舍去灵敏度较高的一部分电流,以消除双电层充电电流干扰。不仅如此,还可克服仪器 $i-f$ 变换误差。电流测定过程,一般时安法是记录从电解开始至某一定时间范围的电量,但开始电解瞬时,其电流值远远超过仪器 $i-f$ 变换线性区,导致 Q 值偏低。其误差远较双电层充电电量大,净结果实验 Q 值偏低。采用滞后记录,则消除了这部分偏差,因此仪器测量精度及线性范围有了较显著提高。

由平衡实验得出,当截断电解电压时,则氧电池变为自发电池。随着平衡时间的加长,氧含量-电量工作曲线的零氧截距会愈加偏离,而远超过 $i_c t$ 值,且随着电池搁置时间及使用寿命而变,造成仪器及氧电极必须选用两点定标的麻烦。这种现象产生的原因是,当电池的工作电极处于较正的电势区域时,电极表面出现氧和各种粒子的吸附,随着时间加长,甚至生成氧化层,因此电极表面往往处在不同的状态。我们采取在电池使用前通入 Na_2SO_3 溶液电解(在 0.83 伏)还原处理 20 分钟,缩短平衡时间和延迟记录电解电流等措施,使这部分电流大为减少,但工作曲线零氧点的截距偏移还不能完全消除。因此,我们进一步分析本时安法系测定平面盘状电极上非稳定扩散电流的原理,那么我们可以将其扩展到测定其他暂态过程的电流变化量,进而克服极化物质在较正电势范围、表面吸附或电极氧化、氧化膜形成等方面的干扰。因此我们又采用了在恒电位极化下,测定水样在流动状态过渡到静止状态的扩散层变化时的非稳态电流变化量,实验结果,令人满意。

其次,在氧的测定过程中,我们仍然采用 0.5% 的 Na_2SO_3 溶液去冲洗氧传感器的电极表面。此措施不但可保持氧电极的基值一致,同时也可通过实验求得残余电流电量进而加以扣除,使(7)式与(8)式相等。实践结果证实我们的推论 $Q-C$ 不但呈良好线性关系,且能通过原点,使仪器校正工作得到简化,提高了测量精确度。

氧在金阴极上还原, i 值受到 K_f 控制。为了研究温度变化对 Q 值的影响,我们作了不同温度区的氧浓度与 Q 值工作曲线,求出每条工作曲线的温度变化量,计算出温度系数,实验结果与文献报导相一致^[1]。

脱膜氧电极时安法的 Q 值,与被测水样的流速有关,实验过程中,水样流速必须控制一致,最适宜的流速为 25—30 毫升/分。

三、氧传感器的结构

氧传感器的外壳用有机玻璃加工制成,它的特点为内装两个金电极、一个银/氯化银阳极。工作电极安装在探头一端的中心,为 $\phi 6$ mm 的纯金圆片(99.9%)。距工作电极 0.5 mm 外圈安装有一圆环金电极,称为第二阴极,圆环内径 7 mm,外径 13 mm。它处于工作电极和参比电极的狭隘通道上,限制腔内外电解质溶液中氧的相互扩散干扰,提高了分析结果的准确度。阳极为多圈银丝,它紧绕在中心位置的有机玻璃圆柱上,预先镀上 AgCl ,制作时要选良好的工艺条件使电极电位稳定。传感器内部空腔均充满 0.5 M KCl -0.02 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 缓冲液的琼脂胶,胶对阳极有一定的保护作用,又可减小船上机械震动的影响。电极内尚衬有阴离子交换膜,可提高氧传感器的稳定性能。氧传感器有一个密闭式的外盖,加盖前要覆盖电解质琼胶,待琼胶稍冷凝时,立即压上外盖,使工作阴极周围

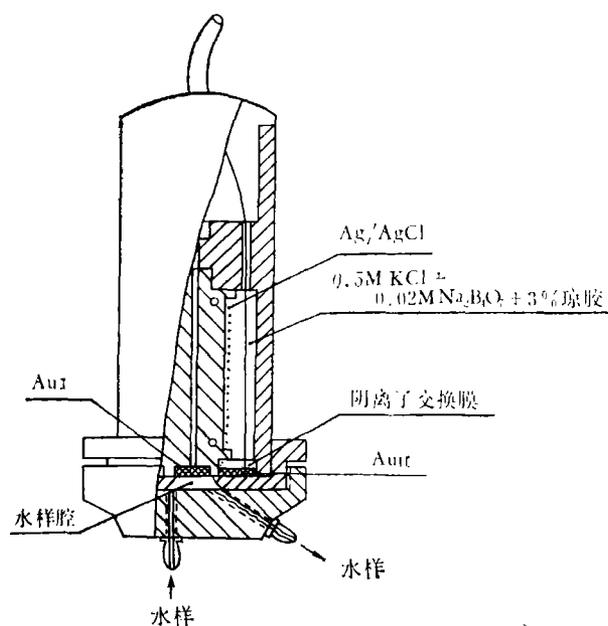


图2 氧传感器

没有空隙。在外壳上套有进、出水样管口和体积为0.2 ml的水样腔，便于快速更换水样。传感器固定支柱应衬垫胶皮，避免机械震动产生误差。

我们研制的氧传感器有效地克服了滞后及“边缘效应”，使用期长（1—2年）。在连续使用的过程中只需2—3个月清洗工作阴极表面及更换腔内的电解质琼胶一次。若要再次电镀银/氯化银阴极，只需将内腔琼胶洗净，倒置注入稀盐酸，按电镀工艺条件即可再生。此氧传感器有性能稳定，结构简单，装配方便的特点。

四、仪器与试剂

1. 仪器

本方法是在已研制成功的SY-1型水中溶解氧测定仪上进行试验，采用40秒换水，2秒平衡，延迟1秒，记数3秒的自控操作程序进行。

仪器的电路方框图如下所示：

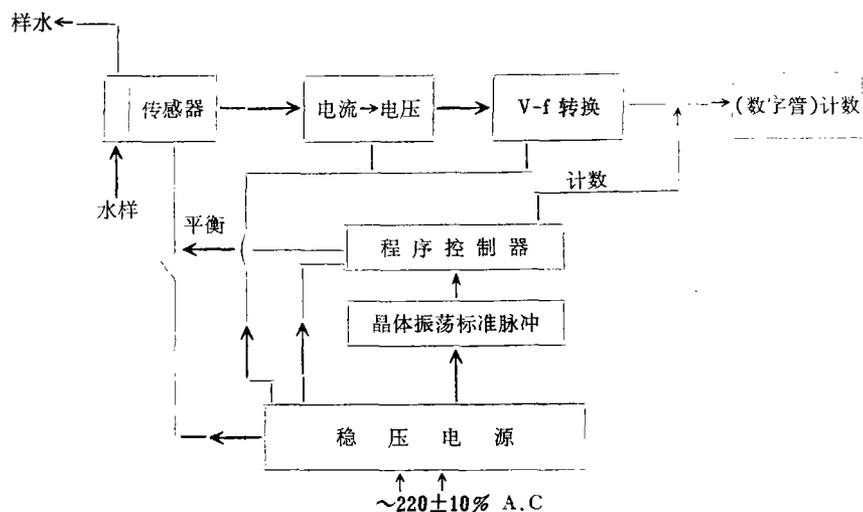


图3 SY-1型电路方框图

SY-1型水中溶解氧测定仪是一台简单程序控制的数字积分仪，其测试过程全部自动进行，数字显示读数，从而大大减少了调查过程的劳动强度和人为的误差。

2. 试剂

- (1) 4N H_2SO_4
- (2) 1:1 H_2SO_4
- (3) 0.1000N 碘酸钾标准溶液 (使用时稀释 10 倍)
- (4) 氯化锰溶液
- (5) 碱性碘化钾溶液
- (6) 0.05N HCl, 0.5N HCl
- (7) 0.5M KCl, 0.02M $Na_2B_4O_7$
- (8) 琼胶 (分析纯)
- (9) 0.5% Na_2SO_3
- (10) NaAc (固体, 分析纯)
- (11) KI (固体, 分析纯)

试剂 (3) — (5) 系按“海洋调查规范”的方法配制。

3. 操作步骤

- (1) 仪器先预热 20 分钟, 再接入氧传感器, 20 分钟后开始工作。
- (2) 先将 0.5% 的 Na_2SO_3 基氧液流进传感器水样腔, 按 40 秒流水¹⁾, 2 秒平衡, 延迟 1 秒, 3 秒记数的自动控制程序数字显示出 Na_2SO_3 的基氧数 Q_0 值。
- (3) 再按上述程序流进定标用海水, 记录定标海水的 Q_n 值, 同时取水样一瓶, 用脉冲时安法测定碘, 以间接测定海水溶解氧含量。
- (4) 将待测海水按同样步骤进行测定得 Q_1 、 Q_2 ……等值。
- (5) 将定标海水的 Q_n 值及溶解氧含量在座标纸上定出的相应点与氧电极基氧数 Q_0 值间划一直线, 在此直线上由相应的 Q_1 、 Q_2 ……等值查出对应的溶解氧含量。
- (6) 实验结束后, 先拔下氧传感器再停机。

五、氧电极校正方法探讨

在大气环境中氧到处存在, 它在介质中的溶解度随温度、大气氧分压、水中盐度及生物活动而异。因此无法用类似 pH 测定或其他仪器分析所采用基准物的方法来进行仪器校正。目前, 多数溶氧仪采用大气平衡法校正, 可靠性不够^[12], 因此已生产的仪器在使用时存在着困难。

氧电极校正方法的研究最近已引起重视, 有少量文献报导, 如库仑法、库仑滴定法及 NO_2 盐间接恒电位库仑法, 最近 Holtrman^[3] 提出黄质氧化酶催化氧分解黄质素法, Misra 及 Fridouish^[11] 提出苯胍与赤血盐反应法。上述方法某些因操作均应隔绝空气及采用 N_2 气除氧, 或者因数据不稳定而不能达到现场使用的目的。

当温度、盐度、空气中氧气分压恒定时, 氧在水中的溶解度是一定值, Marrag^[10] 建

1) 流入氧电极腔的液体, 其最适宜的流速为 25—35 毫升/分, 在测定过程中不要再改变, 以免引起较大偏差。

立了海水氧饱和度理论方程式,目前多数仪器采用简化后的饱和平衡法。为了掌握此方法的可靠性,我们在不同季节、温度的条件下对标准氧水的制备和测定进行了反复试验。试验结果指出,用大气气液饱和法,如操作细致,校正结果可达 $\pm 5\%$,实验中发现个别情况误差可达25%。尤其在冬天微生物不活跃,水中溶解氧常处于过饱和状态,不易释放出来,在同样的条件下测得的数据比查表值高,即使是用蒸馏水,偏差值仍然较大。

最近,我们根据现场测定要求提出了碘的时安法以间接测氧,获得了较满意的结果。

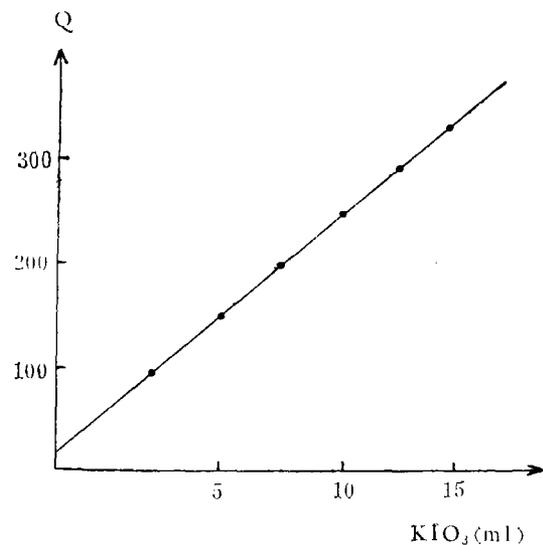


图4 时安法测碘的工作曲线

我们选择了 $\text{KCl-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, KCl 及 NaAc-HAC 三种底液进行了选择性的试验,在三种底液中分别加入同量碘酸钾溶液,和 0.6 克 KI , 8 克 NaCl 待溶后混均,分别用酸析出碘后,进行脉冲时安法测定。从实验得知,三种底液均能用,但 HAc-NaAc 混合底液测定的精密度、稳定性较好,配好的碘溶液在 $\text{pH} = 4-5$ 时贮放三天测定数值不变。

标准溶液及海水样品测得精密度列于表 1, 碘量法测定海水中溶解氧的数据列于表 2, 偏差一般小于 $0.06 \text{ mlO}_2/\text{l}$ 。

表1 碘的精密度试验

碘 酸 钾 (5ml)		碘 酸 钾 (10ml)		海 水 样 (1) (2)		
	165		228		238	203
频	165	频	229	频	239	205
率	166	率	228	率	238	204
数	165	数	229	数	239	205
	166		228		238	204

碘在 NaCl , KI 及 HAc-NaAc 缓冲混合底液中,其极化曲线出现在正电势范围,其极限电流平坦区为 $+0.2-0.2$ 伏(对 AgCl),因溶液中有氧存在,所以我们选用 $-0.06-0.1$ 伏。

采用 SY-1 型水中溶解氧测定仪及脱膜氧电极,用 0.100 N KIO_3 标准溶液转化成碘溶液自动流入电解腔,与海水溶解氧测定步骤相同,用脉冲时安法测定碘,工作曲线如图 4。

定标海水(或其他水样)经(同 Winkler 法)定标固定等步骤最后加酸析出碘,用上述方法测定,从 $Q-\text{KIO}_3$ (ml) 工作曲线上,便可查出相应的 KIO_3 的体积数,然后换算成溶解氧的数值。

经过多次试验, 得出脉冲时安法测定碘, 间接测定海水溶解氧, 其方法的温度系数为 0.65—0.92% 的范围。实验条件确定在室温下为宜。

表2 脉冲时安法间接测定海水溶解氧的数据

时安法 (ml O ₂ /l)	4.38	4.33	4.00	3.68	3.57	3.61	4.28	4.29
Winkler法 (ml O ₂ /l)	4.33	4.38	3.99	3.75	3.57	3.60	4.30	4.18
偏 差	+0.05	-0.05	+0.01	-0.07	0.00	+0.01	-0.02	+0.02
时安法 (ml O ₂ /l)	3.94	3.97	4.18	4.33	4.11	4.15	4.41	5.01
Winkler法 (ml O ₂ /l)	3.92	3.94	4.15	4.29	4.10	4.18	4.43	5.00
偏 差	+0.02	+0.03	+0.03	+0.04	+0.01	-0.03	-0.02	+0.01

六、实验结果

1. $i-E$ 极化曲线

脱膜氧电极在流水 40 秒、平衡 2 秒的条件下, 用 75-3 型极谱仪与 X-Y 函数记录仪记录溶液静止的 $i-E$ 曲线, 结果如图 5。

曲线 I 为饱和氧的 $i-E$ 曲线, 曲线 II 为同样条件下 0.5% NaSO₃ 溶液的 $i-E$ 曲线。

$i-E$ 曲线表明: 在上述底液中, 氧在 Au 电极上还原的极化曲线, 从起波到平顶约为 0.3 伏, 故其电极反应为近可逆。0 伏至 -0.35 伏前为极化曲线残余电流的起始部分。此段曲线的形状是金及其它金属材料电极所共有的,

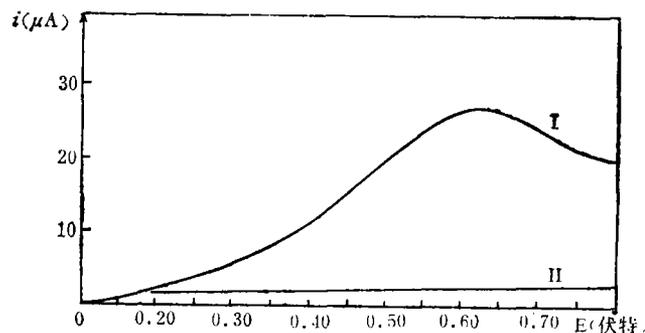


图5 脱膜氧电极的 $i-E$ 曲线

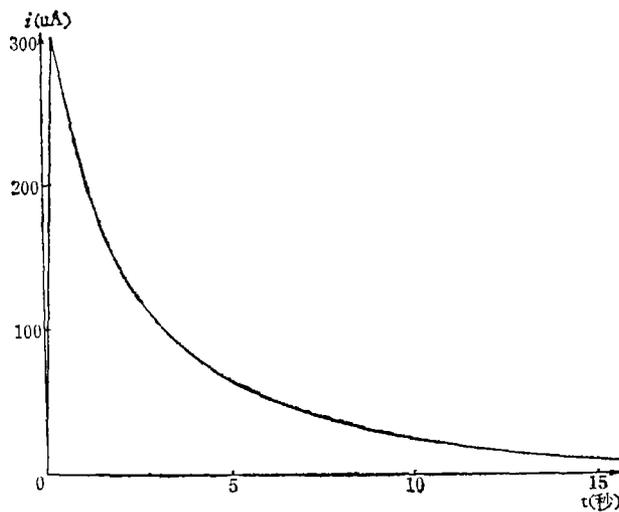
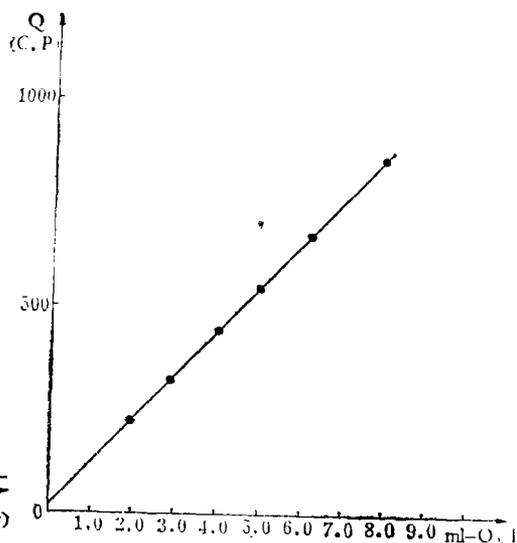
其性状及电流值大小与电极使用期、操作方法及电解池的起始电位值等有关。其产生原因是电极表面形成氧化膜等不规则现象所引起的。

2. $i-t$ 曲线

试验条件同上, 固定外加电解电压 -0.38 伏, 用 X-Y 函数记录仪记录电解电流随 t 的变化, 结果如图 6。在同样条件下, 同一氧浓度溶液经多次测定, 其 $i-t$ 曲线完全重叠, 再现性好。证明极化曲线的残余电流在选定的条件下不产生明显的偏离。

3. $Q-C$ 关系

用厦门港口海水, 分别通以 N₂ 和 O₂ 气, 制备成几种不同氧浓度的海水, 平衡 1 小时后进行测定。脱膜氧电极的电量-浓度关系, 经实验表明在 0—8ml O₂/l 的范围内, Q 值与浓度 C 呈良好的线性关系。(图 7, 表 3)。

图6 脱膜氧电极的 $i-t$ 曲线图7 脱膜氧电极的 $Q-C$ 曲线表3 $Q-C$ 曲线数据

Q值 (C.P.值)	220	320	440	540	670	860
Winkler (ml O ₂ /l)	2.02	2.91	4.00	4.95	6.21	7.90
基氧液C.P.数	20	20	20	20	20	20

4. 温度影响

本文介绍的方法，实质上是测定氧在电解开始后某特定时间内的 $i.t$ 量（库仑值），亦即测定电极表面扩散层中氧的电解电量。扩散层的厚度与温度有关，所以必须考虑温度对本方法的影响。J.海洛夫斯基在“极谱学基础”中介绍了Klemenc等实验结果指出，在20—30°C的范围固体电极线性扩散的扩散系数变化值为每度2.5%。柯尔蜀夫⁽¹⁾介绍了Laitinen等实验结果指出，静止铂微电极扩散层的有效厚度将随温度的增加而减小，但在30°C或高于30°C时则变为恒定。

我们的实验表明：10—20°C温度系数为2.5%，20—30°C温度系数为1.7%。温度高于34°C时，其影响趋于恒定，见图8。

为了克服海水水样温度变化的影响，我们采用快速恒温路线，恒温为32°C，水样先流经长约1米的不锈钢管水浴恒温器后，快速达到32°C立即流入电解池进行测定，实验结果（见表4）表明此法可行。

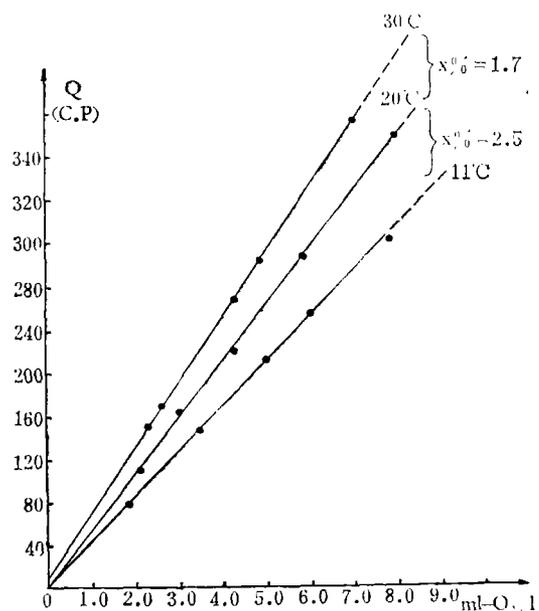


图8 不同温度的Q-C曲线

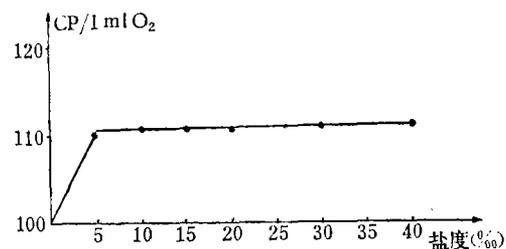
图9 CP/mlO₂-盐度关系曲线

表4 不同温度的水流经40秒恒温器后的数据

恒温前水温(°C)	13.2	13.9	12.8	14.1	14.8	25.1	25.4	25.5	26.0	26.1
恒温器水温(°C)	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8
恒温后水温(°C)	27.0	27.0	26.8	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0

5. 盐度影响

试验了盐度为0—40‰水样的Q-C关系,将测得的频率数与其对应氧浓度换算CP/mlO₂-盐度的关系曲线(图9)。

从曲线可以看出,盐度在5‰—40‰的范围内对本方法不产生影响,用脱膜氧电极测定蒸馏水数据不甚稳定,这是由于没有支持电解质所致。

6. 高、低氧浓度海水间互换测定数据(表5)

表5

低 氧 海 水	156	I	156	225	I	224
	155	→	156	224	→	225
	155		156	225		225
	156		156	225		225
高 氧 海 水	→	596	→	425	→	424
		595		425		425
		596		425		425
		595		425		426

7. 准确度试验 (表 6)

表6

本方法ml O ₂ /l	1.95	2.45	2.73	3.00	4.34	5.04	7.77	8.06	9.85	5.04
Winkler法(人工海水)	1.92	2.44	2.76	3.05	4.37	4.99	7.80	8.08	9.88	4.99
偏 差	+0.03	+0.01	-0.03	-0.05	-0.03	+0.05	-0.03	-0.02	-0.03	+0.05
本方法ml O ₂ /l	4.33	4.39	4.10	4.53	4.61	4.80	4.82	5.00	4.97	5.13
Winkler法 (厦门港海水)	4.30	4.42	4.13	4.60	4.64	4.85	4.89	4.95	4.93	5.16
偏 差	+0.03	-0.03	-0.03	-0.07	-0.03	-0.05	-0.07	+0.05	+0.04	-0.03

8. 海上试验数据 (表 7)

表7₁ 时间: 1979年1月17日 厦门海区

仪器测ml O ₂ /l	5.00	6.03	6.12	6.14	6.36	6.70	6.54	6.24	6.64	6.16
Winkler法ml O ₂ /l	5.02	6.02	6.12	6.20	4.42	6.78	6.50	6.23	6.65	6.12
偏 差	-0.02	+0.01	0.00	-0.06	-0.06	-0.08	+0.04	+0.01	-0.01	+0.04
仪器测ml O ₂ /l	5.22	5.80	6.37	6.07	7.69	7.55	7.04	5.90	6.03	
Winkler法ml O ₂ /l	5.18	5.78	6.36	6.10	7.67	7.48	7.07	5.87	6.07	
偏 差	+0.04	+0.02	+0.01	-0.03	+0.02	+0.07	-0.03	+0.03	-0.04	

表7₂ 时间 1979年10月—11月 青岛海区 海况4—5级

仪器测ml O ₂ /l	5.38	5.37	5.39	5.43	5.39	5.35	5.34	5.40
Winkler法*ml O ₂ /l	5.41	5.38	5.38	5.41	5.42	5.37	5.37	5.40
偏 差	-0.03	-0.01	+0.01	+0.02	-0.03	-0.02	-0.03	0.00
仪器测ml O ₂ /l	5.40	5.31	5.40	5.35	5.27	5.24	5.27	5.40
Winkler法ml O ₂ /l	5.37	5.32	5.41	5.33	5.26	5.28	5.27	5.40
偏 差	+0.03	-0.01	-0.01	+0.02	+0.01	-0.04	0.00	0.00
仪器测ml O ₂ /l	5.38	5.36	5.36	5.32	5.32	5.30	5.30	5.20
Winkler法ml O ₂ /l	5.37	5.37	5.39	5.35	5.36	5.37	5.32	5.26
偏 差	+0.01	-0.01	-0.03	-0.03	-0.04	-0.07	-0.02	-0.06
仪器测ml O ₂ /l	5.28	5.33	5.30	5.30	5.25	5.30	5.20	
Winkler法ml O ₂ /l	5.29	5.31	5.28	5.29	5.28	5.29	5.25	
偏 差	-0.01	+0.02	+0.02	+0.01	-0.03	+0.01	-0.05	
仪器测ml O ₂ /l	5.30	5.36	5.39	5.43				
Winkler法ml O ₂ /l	5.31	5.39	5.41	5.35				
偏 差	-0.01	-0.03	-0.02	+0.08				

* Winkler 法实验由国家海洋局北海分局调查队刘德义、易信龙承担, 在此致谢。

表7: 时间 1979 年 12 月 10 日 太平洋海区

仪器测 ml O ₂ /l	4.93	4.93	4.95	4.87	4.95	4.95	4.87	4.80	4.80	4.85
化学法 ml O ₂ /l	4.90	4.89	4.90	4.88	4.98	4.92	4.84	4.80	4.80	4.84
偏 差	+0.03	+0.04	+0.05	-0.01	-0.03	+0.03	+0.03	0.00	0.00	+0.01
仪器测 ml O ₂ /l	4.95	4.93	4.94	4.85	4.85	4.80	4.93	4.87	5.00	4.80
化学法 ml O ₂ /l	4.90	4.93	4.94	4.91	4.89	4.90	4.89	4.92	4.92	4.87
偏 差	+0.05	0.00	0.00	-0.06	-0.04	-0.10	+0.04	-0.05	+0.08	-0.07

七、讨 论

1. 本文选定的电极是盘状金电极, 工作电极表面不覆膜, 消除了膜所带来的种种不可克服的不稳定因素, 海水中重金属及其他污染物含量极少, 故可适应。对沿岸水、河口水及污染水可用已提出的恒电位-微库仑法进行测定。

2. 新型的氧传感器, 性能稳定, 内装第二金阴极及阴离子交换膜, 阻止了 Ag⁺ 离子在工作阴极上沉积, 稳定了银/氯化银电极电位。SY-1 型水中溶解氧测定仪与新型的氧传感器联用, 可以获得快速、准确的结果。氧传感器内腔充以琼胶使之适应船上震动环境, 保持测试稳定。

3. 采用 0.5% Na₂SO₃ 溶液作为传感器的基氧液, 实践证明有如下优点: (1) 保持了氧传感器的氧基底一致, 使氧传感器在连续使用过程中基本上不产生偏移; (2) 消除了工作阴极上的“边缘效应”和滞后误差; (3) 清洗了金电极表面, 可避免海水中微生物的吸着, 保持了其工作的稳定性。

4. 海水中氧含量与环境温度、氧分压、盐度及微生物的活动有关, 夏天微生物活跃, 深层海水水温低于表层水, 冬天表层水常呈过饱和状态, 因此水样经采水器取上水后要尽快直接流经仪器的进水口进行测定, 否则将产生较大误差。

5. 海水溶解氧是易变化的量, 因此无法制作溶解氧的标准海水, 我们提出脉冲时安法测定碘, 间接测定海水溶解氧, 其精密度达到 ±1%, 用同类仪器即可进行测定, 方法稳定, 简便可靠, 适用于现场使用时对仪器进行校正。

6. 本文提出的用脱膜氧电极时安法测定海水溶解氧, 以及按此原理研制成功了 SY-1 型海水溶解氧测定仪, 该设备是海洋调查船用实验室仪器。由于氧传感器没有气体半透膜, 所以压力影响估计很小, 有希望在今后将它发展成海水现场快速测定的仪器。

参 考 文 献

- (1) 柯尔蜀夫, I.M. 等, 极谱学 (第二册), 许大兴译, 科学出版社, 1957, 394—403。
- (2) Delahay, P., *Chronoamperometry and Chronopotentiometry, Treatise on Analytical Chemistry*,

- Part I, Vol. 4, Ed. by Kolthoff, I. M. and Elving, P. J., John Wiley and Sons, New York, 1963, 2233-2267.
- (3) Fowler, J. K., Oldhan, K. B., Voltametric membrane cell used in the equilibrance mode for D.O. assay, *Chem. and Phy. Aqueous Gas Solution*, Ed. by Adams, W. A., Canada, The Electrochem. Soc. INC 1975, 290-311.
- (4) Gillespie, A. S., Roberts, K. F., A. E. C. Accession, No 31171 Rept. No ORO-596, Avell. Dep. mu. CFSTI 51 p. of (31).
- (5) Holtzman, J. L., Calibration of the oxygen polarograph by the depletion of oxygen with hypoxanthine-xanthine oxidase Catalase, *Anal. Chem.* 48 (1976), 1, 229-236.
- (6) Jeter, H. W., Fyn, E., King, M., and Gorddon, L., The Expendable Bathoxymeter, *Limnol. Oceanogr.* 17 (1972), 288-292.
- (7) Khramov, A. V., Pavlenko, Yu. V., Necnralenko, I. B., Development and study of diffusion sensors and apparatus for the automatic measurement of oxygen dissolved in seawater, *Tr. Morsk. Gidrofiz. Inst.*, Akad. Nauk. Ukr. SSR. 41, 1969, 55-81. Cf. C. A. 73, 1970, p. 2871.
- (8) Litley, M. D., Story, J. B., and Raible, R. W., The chronoamperometric determination of dissolved Oxygen using membrane electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 23 (1969), p. 425.
- (9) Mancy, K. H., In-situ measurement of D.O. by pulse and steady-state voltametric membrane electrode system, *Chem. and Phy. of Aqueous Gas Solution*, Ed. by Adams, W. A., Canada, The Electrochem. Soc. INC. 1975, 281-287.
- (10) Marray, C. N. and Riley, J. P., The solubility of gases in distilled water and seawater-II, *Oxygen Deep Sea Res.*, 16 (1967), 311-320.
- (11) Misya, H. P. and Fridovish, J., A convenient calibration of the clark oxygen electrode, *Anal. Bio-Chem.*, 70 (1976), 2, 632-634.
- (12) Pijanowski, B. S., Dissolve oxygen sensors-theory of operation, testing and calibration techniques *Chem. and Phy. Aqueous Gas Solution*, Ed. by Adms, W. A., Canada, The Electrochem. Soc. INC, 1975, 373-390.
- (13) Swinnerton, J. W., Linnenbom, V. I., Check, C., Determination of dissolved gases in aqueous solutions by gas chromatography, *Anal. Chem.* 34 (1962), 483-485. Cf. *Anal. Chem.* 34 (1962), p. 1509, 36 (1963), p. 1669.
- (14) Van Landingham, J. W. and Greene, M. W., In-situ correction for temperature and pressure effects oxygen probe, *Mar. Tech. Soc. J.*, 5 (1971), 4, p. 11. Cf. *Chemical Oceanography* 2 Ed. Vol. 4 Chapter 20, 1971, 128-129.
- (15) Whitfield, M., Net Current flow in stirred solution—the determination of oxygen, *Chemical Oceanography*, 1975, 2 Ed. Vol. 4. Chapter 20, 116-131. Ed. by Riley, J. P. and Skirrow, G., Academic Press New York.
- (16) Yeager, E., Oxygen electrode kinetics on various electrode surface, AD-A011 905. Prepared for Office of Naval Res. 1 May 1975 Distributed by NTIS, U. S. Department of Commerce.
- (17) Grabhoff, K., Untersuchung tber die Sauerstoff-partialdruck temperatar und Druck im Meerwasser, *Kieler Meeresforsch.* 25 (1969), 133-142.
- (18) Соловьев, Л. Г., Прибор для определения содержания кислорода в морской воде, *Океанология*, 4(1964), 1, 49-55.
- (19) Островяков, Е. А., Амперометрическое определение растворенного в воде кислорода в проточной электрохимической ячейке с пористыми электродами, *Ж. анал. химии*, 26(1971), 10, 928-931.

RESEARCH ON DETERMINATION OF DISSOLVED OXYGEN IN SEAWATER

Zhang Rongkun, Luo Yinghua, Wan Zhen and Cai Weiping

(*Xiamen University*)

ABSTRACT

Different methods for instrumental determination of dissolved oxygen in seawater are discussed.

Based on the principle of constant potential—chronoamperometry—this article presents a new method to determine the dissolved oxygen in seawater with considerable success. A new model electrochemical sensor has been designed for this purpose. The new sensor retains most of the Clark cell's components, but has the following modifications.

1. gaseous diffusion through membrane is eliminated.
2. two gold cathodes (a disc and a ring) and a ring anionexchange membrane is included.
3. the flow of sample water into the sensor is automatized.

The sensor has the advantage of overcoming hysteresis and "outskirts effect", thus increasing its stability and prolonging its use to 1-2 years.

In connection with this new method a new model SY-1 integrating microcoulometer with digital display is designed.

In order to give better accuracy and a wider range of chronoamperometry, the technique of pulse and delayed recorder electrolytic current are introduced to remove the interference of conductivity with success.

Frequent calibration is required owing to the aging of the gold cathode.

A new calibration method of iodine pulse—chronoamperometry is used to determine indirectly the dissolved oxygen in natural water. The result of calibration is reliable.

The range obtained by this method ($0-8\text{mlO}_2/1$) is similar to those obtained by employing Winkler's method.

It is a fast (a sample/2 min) and accurate ($\pm 1\sim 1.5\%$) method, suitable to be used in the lab on a ship.