

准平衡法测量水中溶解氧的研究

张鑫^{1,2}, 孙汝东^{1*}

(1. 盐城工学院化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224051;

2. 江苏大学化学化工学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 由于电位法在测量水中溶解氧含量时易发生极化, 达到平衡时间比较长, 故不利于实际电位的测量。因此笔者提出一种新的方法, 即准平衡法, 在测量时对铂电极分别进行阳极极化和阴极极化, 然后进行去极化后测试 $E-t$ 图, 将两条去极化曲线延长则得到平衡电位。并且讨论了温度、pH、盐度对准平衡法测量溶解氧的影响。结果发现在温度低, pH 小, 盐度低时达到平衡时间短, 溶解氧含量高。并初步建立了电位和水中溶解氧含量关系的线性回归方程 $Eh = 489.1 + 160.6 \log DO$, $r = 0.98899$ 。

关键词: 准平衡法; 溶解氧; 电位法; 极化

中图分类号: O657.1; O613.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)04-0170-04

Determination of dissolved oxygen in water by quasi-equilibrium method

ZHANG Xin^{1,2}, SUN Ru-dong^{1*}

(1. Department of Chemical and Biological, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The potential is prone to polarization during measurement of dissolved oxygen and needs a long time to reach equilibrium, which makes it unfavorable to determine the real potential. To solve this problem, a novel method, quasi-equilibrium method, is developed in this study. The principle is that during measurement the platinum electrodes generate anodic polarization and cathodic polarization respectively, and then an open circuit test is conducted after depolarization. The equilibrium potential is obtained by extending the two depolarization curves. The effects of temperature, pH, and salinity on the measurement of dissolved oxygen by quasi-equilibrium method are discussed. The results show that the time of reaching equilibrium is short with high concentration when the temperature, pH value, and salinity are low. Finally the primary linear regression equation is established between the potential and the concentration of dissolved oxygen, $Eh = 489.1 + 160.6 \log DO$, $r = 0.98899$.

Key words: quasi-equilibrium method; dissolved oxygen; potential method; polarization

溶解氧(dissolved oxygen, DO)是指溶解于水中氧气的质量浓度,以每升水中所含氧的毫克数表示,是衡量水体自净能力的重要因素之一。溶解氧的来源主要有2个方面:一是水中溶解氧未饱和时,大气中氧气向水体渗入;二是水中植物的光合作用释放出的氧。当水体中溶解氧在4 mg/L以下时候,各种浮游生物和大多数鱼类不能生存,当溶解氧质量浓度低于2 mg/L时,水体会发臭,这些是评定工业、农业、渔业等用水的依据。目前对溶解氧质量浓度的测量主要有碘量法及其修正法^[1-2]、电化学方法^[3-5]、光谱法^[6]等,但是由于碘量法等不能连续测量,耗时,易受环境影响,仪器使用复杂,测量成本高,不便于及时测量。故笔者提出一种新的快速测量溶解氧质量浓度的方法,采用准平衡法,利用电位与溶解氧质量浓度建立方程,因为要想准确测定电位,电极上进行的反应必须可逆且达到平衡态,铂电极上的电对反应 O_2/H_2O 为接近平衡态的准平衡

态,但是由于铂电极在测定电位尤其在弱氧化还原体系中,表面易受污染及参与反应各物质浓度不断改变,其相应的电极电位也在不断变化,故建立平衡电位极为缓慢,在有的介质中需经几小时甚至一、二天,但运用准平衡方法则需要3~5 min,因此笔者采用准平衡方法进行测量,可以缩短达到电位平衡的时间,并将测量结果与哈纳公司的HI9143溶解氧仪器测定的数据进行对比,结果发现数据偏差小、准确度高。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

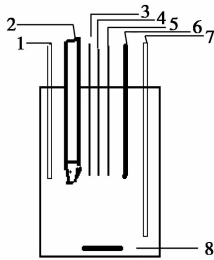
RST5202 电化学工作站(郑州世瑞斯公司生产); HI9143 溶解氧仪(意大利哈纳公司生产); PHS-3C 型酸度计(上海雷磁生产); 电子天平(上海天平仪器厂生产); 温度计。

盐酸、氢氧化钠(分析纯)、硫酸、硫酸亚铁铵

收稿日期: 2013-11-11

作者简介: 张鑫(1987-), 男, 硕士生, 研究方向为电化学分析, awoshizhangxin@126.com; 孙汝东(1956-), 男, 硕士, 教授, 电化学分析, 通讯联系人, awoshizx@126.com。

[$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、硫酸高铁铵 [$\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$], 实验用水均为二次蒸馏水。实验通过通入 N_2 和 O_2 来改变水中的氧气含量, 通过氢氧化钠和盐酸来调节 pH, 采用 SYP-Ⅱ 玻璃恒温水浴槽来改变温度, 意大利哈纳公司的 HI9143 溶解氧仪进行溶解氧质量浓度的测定, 实验装置如图 1 所示。



1—出气口;2—溶解氧电极(哈纳 HI9143);3—铂电极;4—饱和甘汞电极;5—铂丝电极;6—pH 计;7—进气口;8—磁转子

图 1 实验装置

1.2 实验方法

由于溶解氧对氧化还原电位的测定具有重要的影响^[7-9], 故采用氧化还原电位来测定水中溶解氧的质量浓度, 由于氧化还原电位测量不稳定、耗时, 故笔者采用准平衡法来进行测量。电化学测试采用经典的三电极体系, 饱和甘汞电极(SCE)和铂丝电极作为参比电极和辅助电极, 铂电极为工作电极。采用国产的 RST5202 电化学工作站进行分析测试, 首先给铂电极恒定的 680 mV 电压进行阳极极化, 极化时间为 15 s, 接着切断电源进行去极化, 在去极化后进行 $E-t$ 测试。然后给铂电极 -680 mV 的电压进行阴极极化, 极化时间也是 15 s, 接着切断电源进行去极化, 在去极化后进行 $E-t$ 测试。对于大多数的测试样品, 电极电位 $E(\text{mV})$ 和去极化时间的对数 $\log t$ 间存在直线关系^[10], 阳极去极化与阴极去极化的延长线的交点就是平衡电位。平衡电位加上该温度下参比电极的电位值, 即是氧化还原电位(相

对于氢标准电极电位), 然后利用氧化还原电位与溶解氧质量浓度建立方程, 从而对溶解氧质量浓度进行测定。

1.3 铂电极的校正与处理

铂电极在测试电位过程中由于发生极化和污染, 故铂电极要进行校正。用 PH-3C 型酸度计测量电极电位, 以铂电极为指示电极, 因铂表面化学吸附氧气而产生的单分子“氧化物”层是导电的, 不影响电极 ORP 测量的灵敏度。且铂有较高的催化能力, 使测量溶液能较快建立平衡, 获得较为精确的测量。饱和甘汞电极为参比电极, 将两电极插入具有固定电位的标准溶液中, 其电位值应与标准值相符, 插入硫酸亚铁铵和硫酸高铁铵标准溶液中, 25℃ 时氧化还原电位为 +430 mV^[11], 如实测与标准电位差的结果大于 ± 5 mV, 则铂电极需要净化。有时候测量时电位波动会很大, 这主要是因为铂电极并非绝对的惰性, 其表面可形成氧化膜(如 PtO 和 PtO₂ 等)或吸附其他物质如吸附氢分子和氧分子, 响应更滞缓, 影响各氧化还原电对在铂电极上的电子交换速率, 因此平衡电位的建立极为缓慢, 这是影响测定精度的关键因素, 所以宜使用表面光滑或抛过光的铂电极, 每次测量要对铂电极进行清洗, 一般用 1:1 的硝酸进行浸泡, 后用蒸馏水处理清洗, 最后在浸泡液中浸泡 6 h 后使用^[12]。

2 结果与讨论

采用意大利哈纳公司的 HI9143 溶解氧测定仪来测量水中溶解氧质量浓度。在同一温度下, 容器要进行密封(如图 1), 防止空气中的氧气进入, 通过通入氮气来改变水中的氧气含量, 然后用准平衡方法测量不同溶解氧质量浓度相对应的氧化还原电位, 最后以测得的溶解氧质量浓度和相对应氧化还原电位作图。

(上接第 169 页)

- [5] 于庆华, 殷文政, 艾启俊, 等. 鹿蹄草素对金黄色葡萄球菌和绿脓杆菌的抑制效果观察[J]. 中国食品学报, 2008, 29(4): 90-93.
- [6] 艾启俊, 于庆华, 张红星, 等. 鹿蹄草素对金黄色葡萄球菌的抑制作用及其机理研究[J]. 中国食品学报, 2007, 7(2): 33-37.
- [7] 魏月琴, 艾启俊, 吴振宇. 鹿蹄草素对链格孢病菌的抑制机理初探[J]. 食品科技, 2009, 34(10): 159-162.
- [8] 吴小虎, 艾启俊, 于庆华, 等. 鹿蹄草等中草药对水果褐腐病菌的抑制作用[J]. 食品科学, 2006, 27(12): 230-233.

- [9] 张伟, 艾启俊, 吴小虎. 鹿蹄草素对几种果蔬采后病原真菌的离体抑制作用研究[J]. 北京农学院学报, 2007, 22(2): 47-50.
- [10] 艾启俊, 张伟, 吴振宇, 等. 鹿蹄草素对苹果轮纹病菌的抑制作用及其超微结构的研究[J]. 中国食品学报, 2009, 9(2): 41-46.
- [11] 魏月琴, 艾启俊, 吴振宇. 鹿蹄草素在草莓保鲜中的应用研究[J]. 中国农学通报, 2009, 25(10): 84-88.
- [12] 李剑勇, 赵荣材, 张继瑜, 等. 猪血浆中鹿蹄草素 HPLC 测定及药代动力学研究[J]. 药物分析杂志, 2001, 21(2): 112-114.
- [13] 黄鹏, 黄和平, 栗进才, 等. 麝香草酚电化学检测方法的研究[J]. 中国药事, 2010, 24(8): 747-749. ■

2.1 准平衡法中溶解氧浓度与氧化还原电位的关系

不同质量浓度的溶解氧与其相应的氧化还原电位图如图 2 所示。通过 N₂ 来改变水中氧气的含量, 然后利用准平衡方法快速求出平衡电位, 平衡电位加上该温度下参比电极的电位值, 即是氧化还原电位(相对于氢标准电极电位)。实验测试前水的温度为 20℃, pH = 7.01, 溶解氧质量浓度为 9.01 mg/L, Eh = 642.8 mV(相对于氢标准电极电位)。由图 2 可以看出, 氧化还原电位与溶解氧质量浓度在低质量浓度(<3 mg/L)时, 氧化还原电位升高幅度较大; 高浓度时氧化还原电位升高幅度较小且随着水中溶解氧质量浓度的增加, 氧化还原电位一直增大, 这是由于刚开始时氧化还原电对 O₂/OH⁻ 在铂电极表面电子交换速度快, 故达到平衡时间短, 后来由于铂电极发生极化和表面受到污染, 故达到平衡时间长。

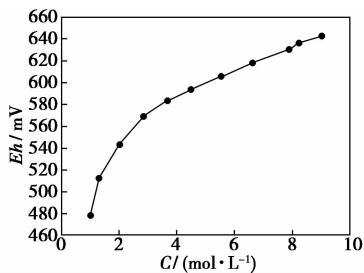


图 2 不同质量浓度的溶解氧对应的氧化还原电位图

在准平衡方法的测定下得到的氧化还原电位与溶解氧质量浓度的对数关系如图 3 所示。由图 3 可以看出, 氧化还原电位与水体中溶解氧质量浓度的对数呈线性正相关, 溶解氧质量浓度从 1.0 mg/L ~ 9.0 mg/L, 回归方程为 $Eh = 489.1 + 160.6 \log DO$, $r = 0.98899$, 式中, Eh 为氧化还原电位, mV; DO 为溶解氧质量浓度, mg/L。

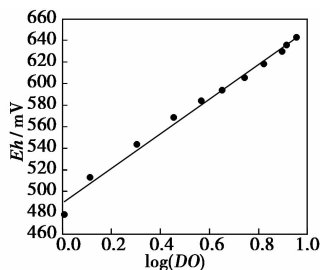


图 3 氧化还原电位与氧含量对数的关系

2.2 pH 对准平衡法测溶解氧的关系

铂电极在不同 pH 下测量电位如图 4 所示。采

用 0.1 mol/L 的 HCl 和 2% 的 NaOH 溶液调节纯水的 pH, 由于 Cl⁻、OH⁻、Na⁺ 离子的引入, 铂电极表面容易受到污染, 达到平衡时间会延长且测量不准确, 所以在每个 pH 的电位测定后, 铂电极都需要校正, 从而保证测量的准确性。溶液 pH 一定时, 溶解氧质量浓度一定, 当 pH 逐渐增大时, 氧化还原电位减少, 故氧质量浓度依次减小, 由图 4 可以得出, 氧化还原电位与 pH 成线性关系, 氧化还原电位随 pH 的增大呈线性减小的趋势, 回归方程为 $Eh = 966.5976 - 51.7685pH$, $r = 0.99793$ 。

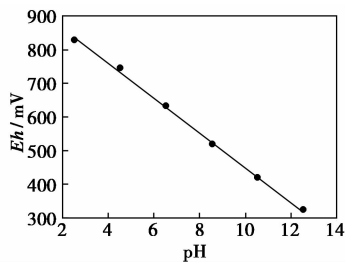


图 4 氧化还原电位与 pH 的关系

2.3 温度对准平衡法测定溶解氧的关系

准平衡方法测量电位与不同温度之间的关系如图 5 所示。

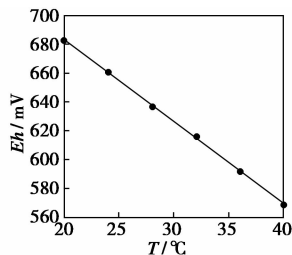


图 5 氧化还原电位与温度的关系

随着温度的升高, 气体分子的热运动加剧, 分子的动能就越大, 故水体中溶解氧质量浓度减少, 氧化还原电位也减少。在水中氧气与水平衡时, $ORP = k_2/4lg\delta_{D0} - k_2pH + k$, $k_2 = 2.303RT/F$, 式中, δ_{D0} 为水中溶解氧质量浓度, mg/L; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度, K; F 为法拉第常数, 96485 C/mol; k 为与水温有关的常数, mV^[13], 此方程也证明了这点。而且随着温度升高使得水分子运动加剧, 水分子之间的氢键发生扭曲、变形或断裂, 从而水的缔合程度下降, 水分子团簇变小^[14], 同时在温度升高时, 水体中溶解氧质量浓度减小使待测溶液变为弱氧化还原体系, 因此测量时响应迟缓, 建立平衡比较缓慢, 故准平衡法可以通过延长阳极去极化和阴极去极化的线到达平衡点, 从而减少测

量时间。

2.4 盐度对准平衡法测量溶解氧的关系

随着水中盐度的增加,水中溶解氧质量浓度减少,这是因为电解质浓度增加时,气体溶解度降低(Setchénow 经验式)。当温度、压力一定时。随着水中含盐量的增加,气体在水中的溶解度降低,这是因为随着盐度的增加,离子对水的电缩作用(指离子吸收极性水分子,使水分子在其周围形成紧密排布的水合层的现象)加强,使水可溶解气体的空隙减少^[15]。在测量时候,由于离子对铂电极的影响,使铂电极发生毒化,从而使铂电极上交换电流密度减小,因此达到平衡时间会延长,故每次测量要清洗铂电极,准平衡法可以通过延长2条去极化的线求出平衡电位,从而对溶解氧质量浓度进行准确测量,如表1所示。

表1 实际样品溶解氧质量浓度的分析

水样	准平衡法测定值	溶解氧仪测定值	相对误差/%	RSD/%
样品1	7.86	7.97	-1.38	
样品2	7.95	7.89	0.76	0.67
样品3	7.80	7.93	-1.64	

注:测量温度为25℃,溶解氧质量浓度单位为mg/L。

因为开放的水体中溶解氧会与外界进行交换从而影响溶解氧质量浓度,故在测试时用密封装置,由表1得出准平衡方法测得值与溶解氧仪测定的值基本一致,相对误差均小于1.64%,相对标准偏差为0.67%,在3%之内,故准平衡法可以用来准确测定水中溶解氧质量浓度。

3 结论

提出了一种新的测定水体中溶解氧质量浓度的方法,即准平衡法。该方法可以减少达到平衡测量时间,提高测量的准确性,并初步建立了电位与溶解氧质量浓度关系的回归方程, $Eh = 489.1 + 160.6 \log DO$, $r = 0.98899$ 。同时研究了温度、pH、盐度对准平衡法测溶解氧的影响,得出在温度升高,pH增大,盐度增大时,溶液达到平衡时间长且溶解氧质量浓度较

低;反之溶解氧质量浓度高,达到平衡时间短。准平衡法进行实际水中溶解氧质量浓度测量时,具有测量时间短,误差小,准确度高的特点。

参考文献

- [1] 梁秀丽,潘忠全,等. 碘量法测定水中溶解氧[J]. 化学分析计量,2008,17(2):54-56.
- [2] Irja Helm, Lauri Jalukse, Ivo Leito. A highly accurate method for determination of dissolved oxygen: Gravimetric Winkler method [J]. Analytica Chimica Acta,2012,741:21-31.
- [3] Lee J H, Lim T S, Seo Y, et al. Needle-type dissolved oxygen micro-electrode array sensors for in situ measurements [J]. Sensors and Actuators B,2007,128:179-185.
- [4] Lembit Nei, Richard G. Compton. Novel approaches to galvanic oxygen analysis [J]. Analytical Communications,1996,13:319-321.
- [5] Serge Z. Potentiometric DO detection in water by ceramic sensor based on sub-micron RuO₂ sensing electrode [J]. Ionics,2009,15:693-701.
- [6] Kwang E C, Esther H L, Michael S D, et al. Measurement of dissolved oxygen in water using glass-encapsulated myoglobin [J]. Anal Chem,1995,67:1505-1509.
- [7] Alain Heduit, Daniel R. Thevenot. Relation between redox potential and oxygen levels in activated-sludge reactors [J]. Wat Sci Tech, 1989,21:947-956.
- [8] Ewa Lie, Thomas Welander. Influence of dissolved oxygen and oxidation-reduction potential on the denitrification rate of activated sludge [J]. Wat Sci Tech,1994,30(6):91-100.
- [9] Holman J, Wareham D. Oxidation-reduction potential as a monitoring tool in a low dissolved oxygen wastewater treatment process [J]. ASCE J Environ. Eng,2003,129(1):52-58.
- [10] 刘志光. 土壤氧化还原电位的去极化测定法及其应用 [J]. 土壤,1983(5):198-200.
- [11] 中华人民共和国水利部. SL 94—1994 氧化还原电位的测定(电位测定法) [S]. 北京:中国水利出版社,1995-05-01.
- [12] 李宽良. 天然水氧化还原电位(Eh)的概念及 Eh-pH 测试研究 [J]. 水文地质工程地质,1981,(5):60-63.
- [13] 唐晓,王佳. 海水 ORP 的影响因素 [J]. 装备环境工程,2004,1(4):37-39.
- [14] George A Jeffrey. An Introduction to Hydrogen Bonding [M]. New York:Oxford University,1997.
- [15] 雷衍之. 养殖水环境化学 [M]. 北京:中国农业出版社,2002:22-23. ■

中海油在渤海获得天然气新发现

中国海洋石油有限公司(中海油)2014年3月24日宣布:公司在渤海海域获得中型天然气新发现渤中22-1。渤中22-1构造位于渤海中南部海域,平均水深约25m。发现井渤中22-1-2井共钻遇约92m的气层,完钻井深4611m。渤中22-1天然气新发现的获得展示出渤中凹陷南斜坡带潜山天然气领域巨大的勘探前景。(张力)