# 国产好仪器科普 | 如何测量溶解氧？

溶解氧是一种活性气体。一直到20世纪60年代初，还没有简单的溶解氧测定方法，通常使用滴定法，即所谓的Winkler滴定法，该方法由Lajos Winkler于1888年发表。

**溶解氧通过碘量滴定法测定。**这是一个多阶段的过程，只能在实验室条件下进行，并存在很多不确定性。

**电化学传感器系列**

1962年，Leland Clark（1918 - 2005）发表了以他自己名字命名的克拉克电极，它是**电化学氧传感器之母。**这是一个充满电解质的电化学测量池，通过一个气体渗透（聚四氟乙烯）膜与待测介质隔开，并带有一个电极系统，其中阴极表面的溶解氧被还原。在这种类型的测量池中，测量设备在电极之间施加一个确定的电压，使这一过程运行最优。

**赛莱默旗下品牌 WTW 传感器**，如**用于**废水分析**的TriOxmatic®系列传感器，**就是根据这一原理工作的。TriOxmatic®这个名字源于第三个电极，它可以监测所用电解液的质量，并发出更换电解液的信号。

另一种溶解氧传感器至今仍在广泛使用，特别是在现场和在实验室应用的CellOx®系列的原电池氧传感器。

与极谱法氧气传感器不同，这种传感器有一种内部电池，可自行产生所需的电压：**阴极由金制成，阳极由铅制成。**

**在氧气存在的情况下**

**发生如下氧化还原方程**

**2 Pb → 2 Pb2++4e-氧化**

**4e-+O2+2H2O → 4OH-还原**

**2 Pb+O2+2H2O → 2 Pb（OH）2总体反应**

由此可见，传感器需要维护，清除氢氧化铅沉淀物。然而，传感器的优点也显而易见，不必像极谱法传感器那样永久地或至少在一段时间内与测量设备相连接才能实现其全部功能，而是在**拔掉电源或接通电源时，也可随时运行。DIN EN ISO 5814标准也对电化学氧气传感器的功能进行了说明。**

**电化学氧传感器的特点**

从上面的公式可以看出，**电化学式氧传感器需要消耗氧气。**

在实验室中要进行搅拌以便提供氧气供应，但对于河流、溪流或湖泊等水体，自然流动通常就足够了。如果不能保证这一点，传感器消耗的氧气就会多于供给的氧气，读数就会降低。



**用光电极测量**

在20世纪90年代，光学氧传感器（即所谓的光电极）的开发最初始于医疗应用中的呼吸测量。在21世纪初，这种测量方法也进入了环境市场。这种测量方法的原理基于所谓的淬灭，由Stern-Volmer方程描述。有些染料在短波光照射下会转变为激发态，并反过来发光，这种行为称为荧光。发射光的波长明显较长，因此能量也比照射光低。

合适染料的荧光会减弱或熄灭，这**取决于所谓的**淬灭剂**（在我们的例子中为大气中的氧气）的浓度。**



**F0是没有淬灭剂时荧光染料的荧光强度，F是有淬灭剂时的电流强度，K是Stern-Volmer常数，[C]是淬灭剂的浓度。**

**激发光与发射光之间的相移**

除了强度降低之外，还有一种更为稳定的现象：**随着淬灭剂浓度的增加，照射光和荧光之间的相位角也会发生变化**

**无氧时的最大强度**

该方法现已成为国际标准，在DIN ISO 17289-12 2014中进行了说明。赛莱默专为废水处理设计的FDO® 700 IQ和专为实验室和现场应用设计的FDO® 925都遵循这一原则。

由于光学氧传感器不消耗氧气，因此原则上不需要搅拌，但搅拌有助于交换溶解在顶层的氧气，从而保护染料不受损害。