

# 溶解氧 测试原理及应用

厦门沃泰科技有限公司



# 何为DO?

- DO即Dissolved Oxygen, 溶解氧

DO (ppm)	介质
0.01	锅炉水
0.1	饮料
1	污水
9	饱和空气水
45	饱和氧气水



# DO影响因素

---

- 大气压力
- 温度
- 盐度
- 气液接触时间
- 水中含有耗氧物质，如微生物
- 水中含有造氧物质，如藻类
- 样品特性，如有机溶剂



# 如何测试？

---

- 1950年以前，用滴汞电极法
  - 耗时，有毒！已很少用了！
- 1965年，由Dr. Clark发明了薄膜电极法
  - 快速、方便，可进行现场检测！
- 实验室经典方法：碘量法
  - 操作繁琐费时。

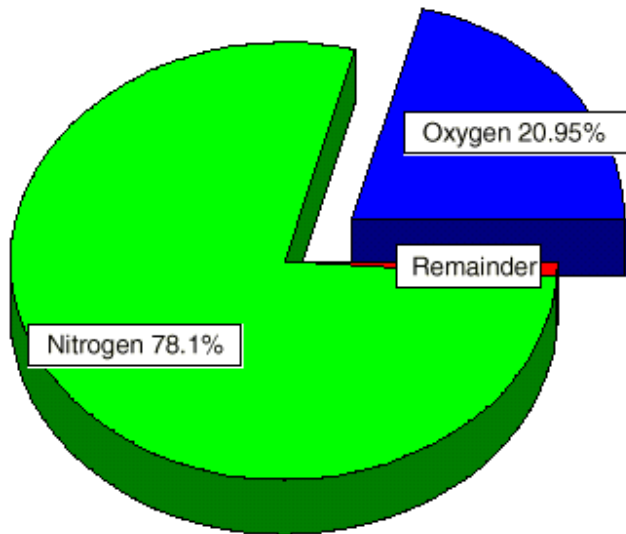
# 测试依据



测试的是氧  
气分压！

再由仪器转  
换成氧气浓度。

# 大气组成



## 体积比

- 78.1% 氮气
- 20.95% 氧气

## 分压 (1013 mbar)

- 氮气 791 mbar
- 氧气 212 mbar



# 水蒸汽影响

温度	水蒸汽分压	氧气分压	氧气浓度
10 °C	12 mbar	210 mbar	11 mg/l
20 °C	23 mbar	207 mbar	9.1 mg/l
30 °C	42 mbar	203 mbar	7.5 mg/l



# 氧气分压和浓度关系

---

$$DO = a \cdot p \cdot M \cdot V^{-1}$$

DO:氧气浓度mg/l

a:Bunsen系数（与温度、盐度有关）

p:氧气分压(mbar)

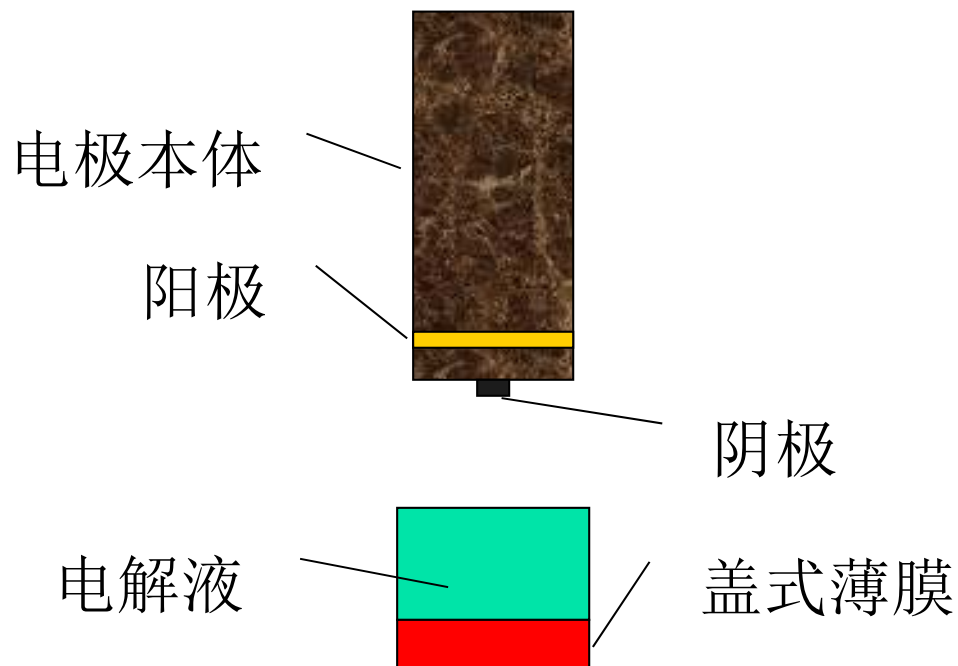
M:氧气的摩尔质量，32 g/mol

V:氧气的摩尔体积，24 l/mol



# Clark电极法

- 极谱法
  - Gavanic法
- 分类依据:
- 极化电压
  - 阳极材质
  - 电解液



# 极化电压



氧的还原电位至少要  
400 mV，才能保证还  
原反应的进行。



# 极谱法

## 阳极材质为银



需要极化!

银被氧化，产生反应所需的电子



# 极谱法



电解液为**KBr**

电解液中的溴离子结合反应产物银离子，形成溴化银沉淀。



# Galvanic法

阳极材质为铅

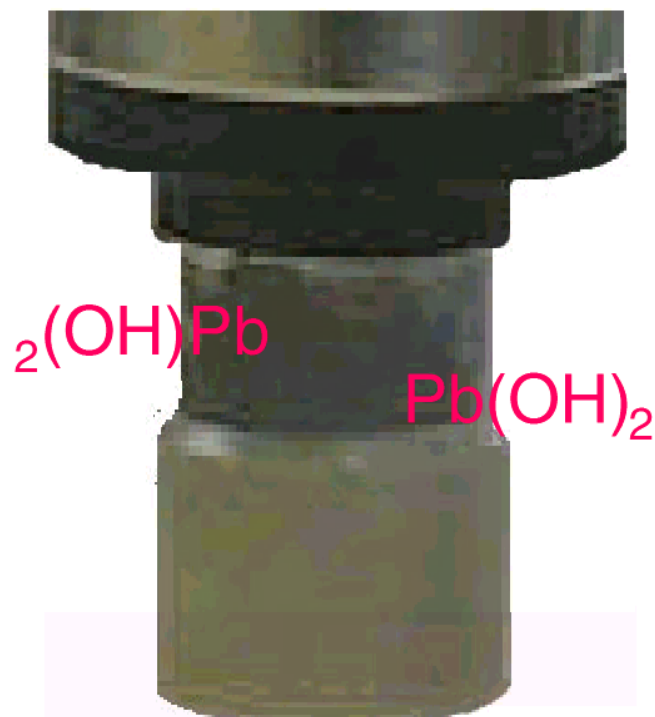


无需极化!

铅被氧化，产生反应所需的电子



# Galvanic法



电解液为**KOH**

电解液中的氢氧根结合反应产物铅离子，形成氧化铅沉淀。

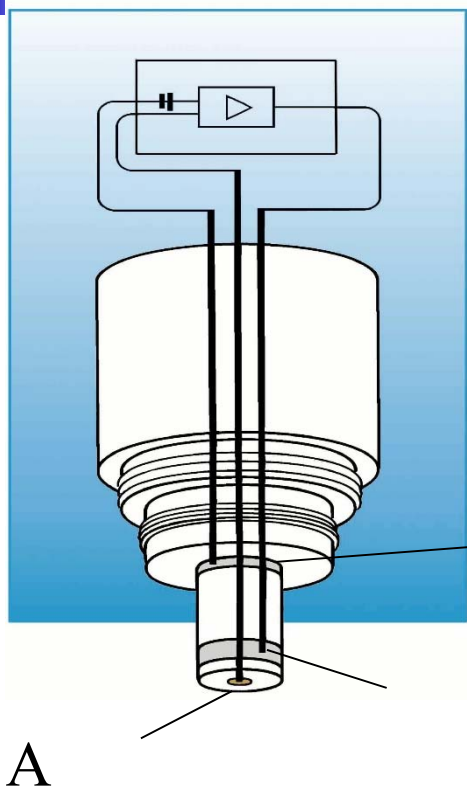




# Galvanic V.S.极谱法

比较项目	Galvanic	极谱法
极化	无需极化等待， 马上就可测试	需等待 <b>30—45</b> 分钟或更长
极化电压	由铅阳极提供	由主机或内置 电池提供
阳极材质	铅	银
电解液	<b>KOH</b>	<b>KBr</b>
应用场合	现场手提表	在线连续监测

# 在线三极式测试技术



测试稳定，减少漂移

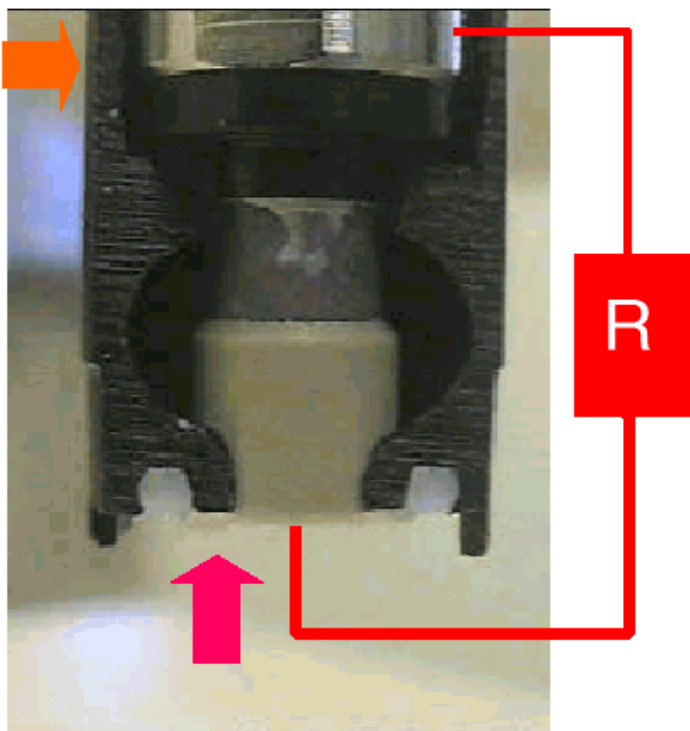
## 恒电位三极式测试原理

与普通的二极测试电极不同，TriOxmatic™系列溶氧电极采用恒电位三极式测试原理，整个电化学测试系统包括一个金阴极（工作电极A）和两个银电极，其中一个银电极为计数阳极G，另一个为参考电极R，参考电极没有电流流过，这样参考电极上的电位非常稳定，增强了电极感测结果的稳定性，提高了整个溶氧测试系统的准确度。

三极式技术具诊断功能，如监测电解液贮量，因此可预测电极使用寿命，提示电解液更换时间。



# 电极诊断功能



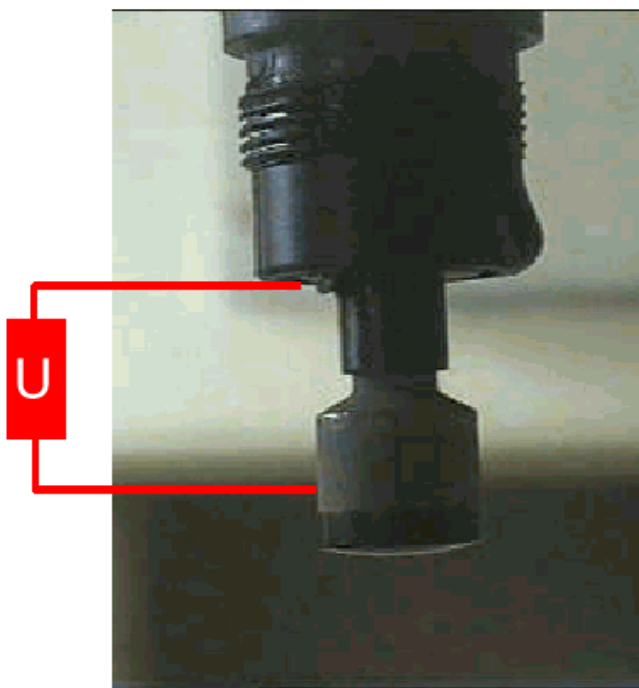
## 泄漏检测

监测阳极和温度探头之间的电阻R。

## SensLeck异常原因:

- 薄膜没旋紧
- 薄膜穿孔

# 电极诊断功能



## 电极保养提示

(只有三极式极谱法有此功能)

监测阳极和参考  
电极之间的电位

**SensReg**异常原因:

- 电解液耗尽，需  
保养再生

# 温度补偿



- 内置NTC温度探头，感测样品温度
- IMT补偿薄膜温度扩张系数 (WTW专有技术)



# 大气压力补偿

---

- 校正电极和计算饱和度时与大气压力有关。
- 大气压力不影响氧气ppm浓度

WTW仪表内置一个压力感测探头，可准确补偿大气压力的影响!



# 电极校正---零点

---

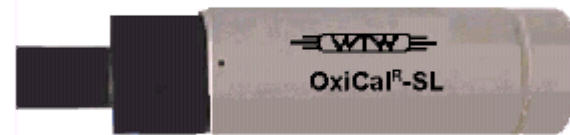
- 通常用5%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液校正！  
缺点：不准确，易受干扰！
- 用纯氮气校正  
准确，但操作不容易

所有的WTW溶氧电极无需校正零点，源自  
Zero Current Free技术！

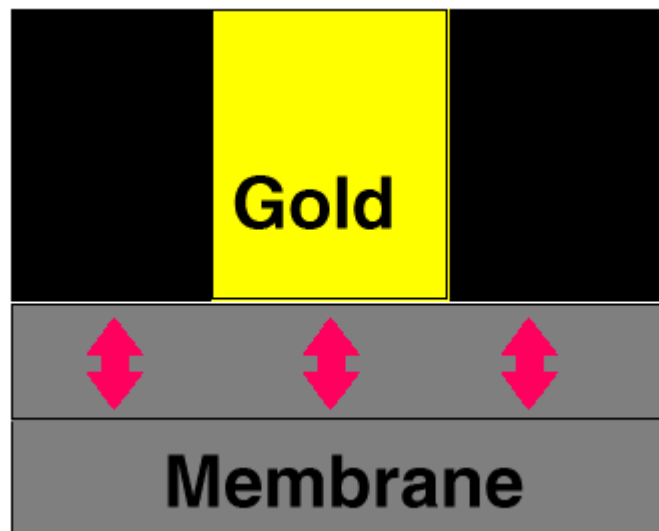
# 电极校正---斜率

- 饱和空气水  
制备复杂费时，且容易出现过饱和
- 饱和湿空气  
在贮存校正套中校正，快速简单

由于氧气在湿空气中比在水中更容易穿过薄膜，因此校正后的饱和度应为101.7%，而不是100%。



# 薄膜构造



- 工作电极和薄膜之间的距离必须恒定，以保证再现性良好。
- 工作电极和薄膜之间有网格隔开



# 薄膜厚度

---

厚度跟响应时间有关系

- 实验室或现场常规检测要求：  
响应快速，薄膜厚度通常为13 um(CellOx 325)或25 um(DurOx 325)
- 在线连续监测  
抗干扰，耐用，薄膜厚度通常为25 um(TriOxmatic 701)或50 um (TriOxmatic 701)





# 暖机或极化等待

---

- 为何要极化？  
等阴阳两极之间的电位达到稳定！
- 不极化，测试值偏高！
- 何时要极化？极化时间？
  - Galvanic法，电极保养后，15分钟
  - 极谱法，切断电源后，10分钟到2小时，到12小时（在线监测）



# 流速影响

---

- 为何要搅拌？  
测试过程需消耗氧气！氧气的自由扩散速度远远小于消耗的速度！
- 不搅拌的影响  
测试值严重偏低
- 如何搅拌？
  - 河流水本身是流动的，无需搅拌
  - 死水，来回拨动电极，18cm/S
  - 实验室，辅助工具，如磁力搅拌器，或选自搅拌DO探头，如WTW StirrOx-G



# DO干扰因素

---

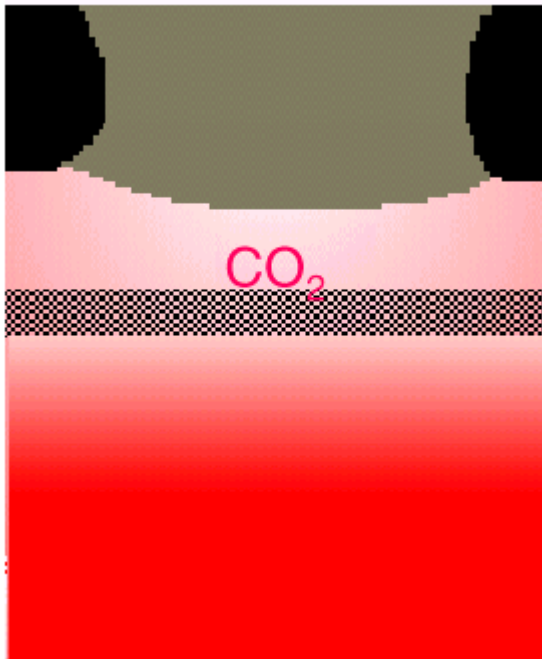
**CO<sub>2</sub>**

**H<sub>2</sub>S**

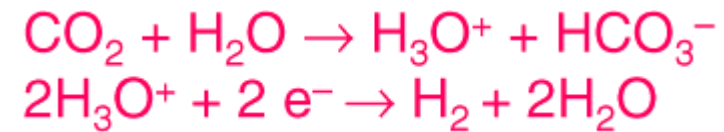
**Air**

- 二氧化碳
- 硫化氢
- 气泡

# CO<sub>2</sub>干扰



- 二氧化碳压力>1巴时，有干扰，使测试值偏高!



# H<sub>2</sub>S干扰



- 使参考电极中毒!缩短电极使用寿命!
- 普通极谱式电极, 马上中毒!
- 三极式电极, 几个月后才中毒!



# H<sub>2</sub>S干扰

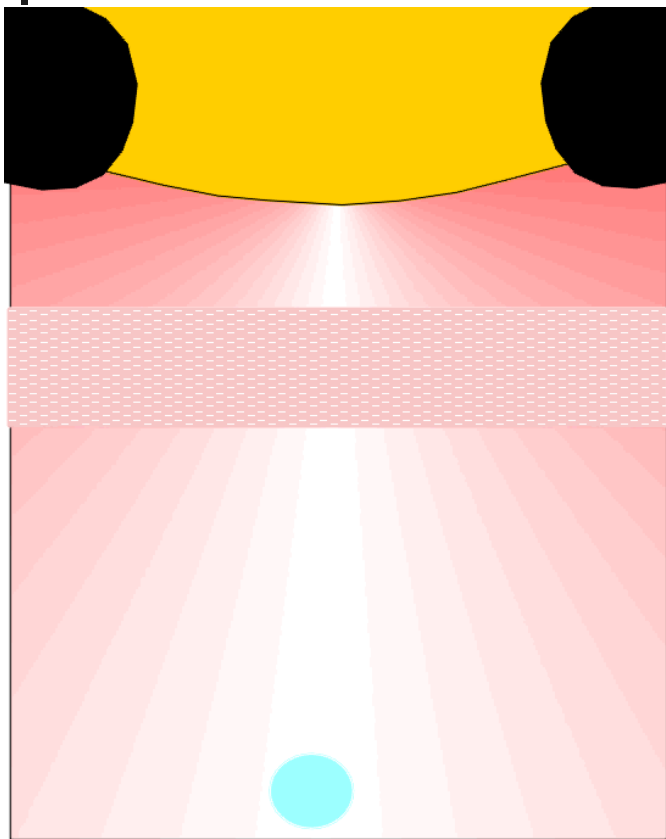


## ■ Galvanic电极

- 浓度 < 10 ppm, 无影响
- 浓度 > 100 ppm, 马上中毒!



# 气泡干扰



- 大气泡撞击薄膜，使测试值严重偏高!
- 撞击速度越快，影响越大!

因此，测试时要避免  
气泡撞击!或选择合适安  
装角度避免气泡直接撞  
击薄膜!