



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXX- XXXX

代替 GB/T 11913-1989

水质 溶解氧的测定 电化学探头法

Water quality — Determination of dissolved oxygen—electrochemical probe method

(征求意见稿)

200×-××-××发布

200×-××-××实施

国家质量监督检验检疫总局

环 境 保 护 部

发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	1
6 干扰及消除.....	2
7 分析步骤.....	2
8 结果计算.....	3
9 精密度和准确度.....	4
附 录 A.....	5
附 录 B.....	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中溶解氧的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和盐水中溶解氧的电化学探头法。

本标准的技术内容参照了《水质 溶氧量的测定 电化学探头法》(ISO 5814-1990)的相关内容。

本标准首次发布于 1989 年，本次为第一次修订，修订的主要内容：

- 增加了方法的线性检查及电极维护；
- 增加了方法的精密度和准确度；
- 修改了水中溶解氧与温度、压力和盐分的关系；
- 增加了电导率与水中含盐量的关系。

自本标准实施之日起，《水质 溶氧量的测定 电化学探头法》(GB/T 11913-1989)废止。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：沈阳市环境监测中心站、沈阳市东陵区环境保护监测站。

本标准自 200□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 溶解氧的测定 电化学探头法

1 适用范围

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和盐水中溶解氧的电化学探头法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和盐水中溶解氧的测定。若测定海水、港湾水等含盐量高的水，应根据含盐量对测量值进行校正。本标准不适用于含有氧化硫、硫化氢、胺、氨、二氧化碳、溴和碘的水样的测定，也不适用于含溶剂、油类、硫化物、碳酸盐和藻类等物质的水样的测定。

本方法可测定水中饱和百分率为 0%~100%的溶解氧，还可测量高于 100%(20mg/L)的过饱和值。

本方法可用于实验室内溶解氧的测量，还可用于溶解氧的现场测定和连续监测。

本方法最低检出浓度为 0.02mg/L，测定下限为 0.08mg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 7489-1987 水质 溶解氧的测定 碘量法

3 方法原理

使用电化学探头浸入水中进行溶解氧的测定。探头由一个用选择性薄膜封闭的小室构成，室内有两个金属电极并充有电解质，水和可溶性物质的离子几乎不能透过这层膜，但氧和一定数量的其他气体及亲液物质可透过这层薄膜。由于电池作用或外加电压使两个电极间产生电位差，使金属离子在阳极进入溶液，同时氧气通过薄膜扩散在阴极获得电子被还原，产生的电流与穿过薄膜和电解质层的氧的传递速度成正比，即在一定的温度下该电流与氧的分压（或浓度）成正比。

薄膜对气体的渗透性受温度变化的影响较大，可采用数学方法温度补偿，也可在电路中安装热敏元件可对温度变化进行自动补偿。若仪器在电路中未安装压力传感器不能对压力进行补偿时，仪器仅显示与气压有关的表现读数，当测定样品的气压与校准仪器时的气压不同时，应按本标准的附录 A.3 的规定进行校正。

4 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

4.1 无水亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 或七水合亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。

4.2 二价钴盐，例如六水合氯化钴(II) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。

5 仪器和设备

5.1 测量仪器

5.1.1 测量探头：原电池型（例如铅/银）或极谱型（例如银/金），探头上宜附有温度补偿装置。

5.1.2 仪表：刻度直接显示溶解氧的浓度或氧的饱和百分率。

5.2 温度计：刻度分度为 0.5℃。

5.3 气压表：刻度分度为 10 Pa。

6 干扰及消除

水中含有铁及能与碘作用的物质、水样混浊或有颜色均不干扰本方法的测定。水中若存在能扩散并穿过薄膜的气体 and 蒸气（例如氯、二氧化硫、硫化氢、胺、氨、二氧化碳、溴和碘）会影响电流的测定而产生干扰。样品中存在的其他物质，包括溶剂、油类、硫化物、碳酸盐和藻类等，会引起薄膜阻塞、损坏或电极被腐蚀而干扰测定。

7 分析步骤

使用测量仪器时，应严格遵照仪器的说明书。

7.1 校准

7.1.1 调零

调整电子仪器的零点，若仪器具有零点补偿功能，可不需调整。

7.1.2 零点检验

当测量的溶解氧浓度水平低于 1mg/L（或 10%饱和度）以下时，或者当更换溶解氧膜罩或内部的填充液时，将探头浸入每升已加入 1g 亚硫酸钠(4.1)和约 1mg 钴盐(II)(4.2)的蒸馏水中，反应稳定后读数，调整仪器到零点，仪器响应时间应按照仪器的说明书确定，一般稳定反应时间在 2~3 分钟。

7.1.3 饱和值的校准

一定温度下，向水中曝气，使水中氧的含量达到饱和或接近饱和。在这个温度下保持 15 分钟再测定溶解氧的浓度，可采用 GB/T 7489-1987 的方法测定。

7.1.4 仪器的调整

将探头浸没在瓶内，瓶中完全充满按上述步骤制备并标定好的样品，可让探头在搅拌的溶液中稳定一段时间以后（见 7.1.2），调节仪器读数至样品已知的氧浓度。

当仪器不能再校准，或仪器响应变的不稳定或较低时，应更换电解质或（和）膜。

可根据以往经验给出空气饱和和样品需要的曝气时间和空气流速，查附表 A.1 和附表 A.3 来代替碘量法的测定。

许多仪器可在空气中校准。

7.2 线性检查

使用前应检查仪器的线性，一般以饱和溶解氧为 100%确定线性，并定期（2~3 个月）运行检查程序。

通过测定一系列不同浓度蒸馏水样品中溶解氧的浓度来检查仪器的线性。向 3~4 个 250 毫升完全充满纯净蒸馏水的细口瓶中柔和控制通入的氩气或氮气的气泡，去除水中氧气，用探头时刻测量剩余的溶解氧含量，直到获得所需溶解氧的近似浓度，然后立刻停止通氩气或氮气，用 GB/T 7489-1987 测量水中准确的溶解氧浓度。

若探头法测定的溶解氧浓度值与碘量法无显著性差异，可认为探头的响应呈线性。若测量值偏离

线性，须咨询仪器的制造厂家。

7.3 测定

水样的测定应按仪器说明书的要求进行测定，对流动样品（例如河道），应检验水样是否有足够的流速（不得小于 0.3m/S），若水流速低于 0.3m/S 需在水样中往复移动探头，或者取分散样品进行测定。

测定分散样品，容器应能密封以隔绝空气并带有搅拌器。将样品充满容器至溢出，密闭后进行测量。调整搅拌时，搅拌速度应使读数达到平衡后保持稳定，且不得夹带空气。

将探头浸入样品，应没有空气泡截留在膜上，停留足够的时间，待探头达到水温且数字显示稳定时读数。必要时，根据所用仪器的型号及对测量结果准确度的要求，检验水温、气压或含盐量，并按附录 A 对测量结果进行校正。

样品接触探头的膜时，应保持一定的流速，防止与膜接触的瞬时将该部位样品中的溶解氧耗尽，使读数发生波动。

7.4 电极维护

电极和膜片的清洗：一般 1~2 周清洗一次。不得用手触摸膜的活性表面，若膜片和电极上有污染物，会引起测量误差，清洗时应小心，将电极和膜片放入清水中涮洗，注意不要损坏膜片。

电极的再生：约一年一次。当电极的线性不合格时，就需要对电极进行再生。电极的再生包括更换膜片、电解液和清洗电极。当更换电解质和膜之后，或当膜干燥时，都要使膜湿润，在读数稳定后，才能进行校准（见 7.1），仪器达到稳定所需要的时间取决于电解质中溶解氧消耗所需要的时间。

8 结果计算

8.1 溶解氧浓度

溶解氧的浓度以每升中氧的毫克数表示，取值到小数点后第一位。

测量样品与校准仪器期间温度不同时，应对仪器读数给予相应校正。有些仪器可自动进行补偿。该校正考虑到了在两种不同温度下氧溶解度的差值。计算水中溶解氧的实际值时，需将测定温度下所得读数乘以下列比值：

$$\frac{\rho(O)_m}{\rho(O)_c}$$

式中：

$\rho(O)_m$ —— 测定温度下氧的溶解度；

$\rho(O)_c$ —— 校准温度下氧的溶解度。

例如：校准温度·····25℃

25℃时氧的溶解度·····8.3mg/L

测量时的温度·····10℃

仪器读数·····7mg/L

10℃时氧的溶解度·····11.3mg/L

10℃时的实测值····· $11.3/8.3 \times 7.0 = 9.5\text{mg/L}$

上式中以 mg/L 表示的 $\rho(O)_m$ 和 $\rho(O)_c$ 值可根据对应的温度由附表 A.1 中第 2 栏中查得，溶解氧

的浓度与温度、压力和盐分的关系，详见附件 A。

8.2 以饱和百分率表示的溶解氧浓度

如需计算水中溶解氧的百分饱和率，则应按照下式计算：

$$\frac{\rho(O)}{\rho(O)_s} \times 100$$

式中：

$\rho(O)$ —— 实测值，mg/L，表示在 p 大气压和摄氏温度为 t °C 时水中溶解氧浓度；

$\rho(O)_s$ —— 理论值，mg/L，表示在 p 大气压和摄氏温度为 t °C 时样品中饱和和水蒸气中溶解氧浓度(参见附录 A)。

9 精密度和准确度

同一个实验室测定溶解氧浓度为 7.45mg/L 和 5.10mg/L 水样时，重复性标准偏差为 ±0.03mg/L，相对偏差为 0.6%。

附录 A

(规范性附录)

水中溶解氧与温度、压力和盐分的关系

水中氧的溶解度在给定的压力条件下随温度变化；同样，在给定的温度条件下随压力变化。另外，氧的溶解度随着盐分的增加而减少。

A.1 水温和含盐量对水中溶解氧的影响（见附表 A₁）

A.1.1 温度的影响

附表 A₁ 第 2 栏中给出了标准海拔大气压（101.325 kPa）下、在水蒸气饱和的、含氧体积百分数为 20.94%（V/V）的空气存在时，纯水中氧的溶解度 $\rho(O)_s$ ，以每升纯水中氧的毫克数表示。

A.1.2 含盐量的影响

水中氧的溶解度随着含盐量的增加而减少，总盐量在 35 g/kg 以下时，二者呈线性关系。

附表 A₁ 中第 3 栏给出了水温为 $t^\circ\text{C}$ （ $0^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ 之间，间隔为 1°C ）、水中含盐量（NaCl）每变化 1g/kg 时，水中氧的溶解度的修正值 $\Delta\rho(O)_s$ 。在含盐量为 W g/kg 的水中，氧的溶解度可从相应的纯水中氧的溶解度 $\rho(O)_s$ 减去 $W \cdot \Delta\rho(O)_s$ 得到。

该盐分修正值表可适用于海水或港湾水，使用上述修正值能给盐水中的溶解氧计算结果带来大约 1% 的误差。水中的含盐量可以通过水的电导率估计（见附录 B）。

A.2 大气压力与海拔高度的函数关系（见附表 A.2）

作为高度函数的平均大气压也可用公式 (A1) 计算：

$$\log_{10}P_h = \log_{10}101.325 - \frac{h}{18400} \dots\dots\dots (A1)$$

式中：

P_h ——海拔高度为 h 米时的平均大气压，kPa。

h ——海拔高度，m。

A.3 大气压力和水温与水中溶解氧的函数关系

气压为 P kPa 时，水中氧的溶解度 $\rho'(O)_s$ 可由公式 (A2) 求出：

$$\rho'(O)_s = \rho(O)_s \times \frac{P - P_w}{101.325 - P_w} \dots\dots\dots (A2)$$

式中：

$\rho'(O)_s$ ——摄氏温度为 $t^\circ\text{C}$ 、大气压力为 P kPa 时，水中溶解氧浓度 (mg/L)；

$\rho(O)_s$ ——摄氏温度为 $t^\circ\text{C}$ 、气压为 101.325 kPa 时，水中溶解氧理论浓度 (mg/L)，由附表 A₁ 中可查到；

P_w ——摄氏温度为 $t^\circ\text{C}$ 时，饱和水蒸气的压力 (kPa)。

一般情况下， P_w 与大气压力相对比可忽略不计，实际应用当中的 $\rho'(O)_s$ 可由公式 (A3) 导出：

$$\rho'(O)_s \approx \rho(O)_s \times \frac{P}{101.325} \dots\dots\dots (A3)$$

在附表 A.3 中给出了大气压力在 50.7 kPa~111.5 kPa 之间（间隔为 10.1 kPa）、温度范围在 0℃~40℃之间（间隔为 5℃），水中溶解氧的浓度值 $\rho'(O)_s$ ，用每升溶解氧的毫克数表示。

间隔更小的数据可由公式 (A2) 或公式 (A3) 导出。

附表 A.1 水温和含盐量与水中溶解氧浓度的函数关系

温度 ℃	在标准大气压 101.325kPa 下 溶解氧浓度($\rho(O)_s$) mg/l	水中含盐量每增加 1g/kg 时 溶解氧的修正值($\Delta \rho(O)_s$) mg/l
0	14.62	0.0875
1	14.22	0.0843
2	13.83	0.0818
3	13.46	0.0789
4	13.11	0.0760
5	12.77	0.0739
6	12.45	0.0714
7	12.14	0.0693
8	11.84	0.0671
9	11.56	0.0650
10	11.29	0.0632
11	11.03	0.0614
12	10.78	0.0593
13	10.54	0.0582
14	10.31	0.0561
15	10.08	0.0545
16	9.87	0.0532
17	9.66	0.0514
18	9.47	0.0500
19	9.28	0.0489
20	9.09	0.0475
21	8.91	0.0464
22	8.74	0.0453
23	8.58	0.0443
24	8.42	0.0432
25	8.26	0.0421
26	8.11	0.0407
27	7.97	0.0400
28	7.83	0.0389
29	7.69	0.0382
30	7.56	0.0371

附表 A.2 平均大气压力与海拔高度的对应值

海拔高度, h m	平均大气压力, P_h kPa	海拔高度, h M	平均大气压力, P_h kPa
0	101.3	1100	88.3
100	100.1	1200	87.2
200	98.8	1300	86.1
300	97.6	1400	85.0
400	96.4	1500	84.0
500	95.2	1600	82.9
600	94.0	1700	81.9
700	92.8	1800	80.9
800	91.7	1900	79.9
900	90.5	2000	78.9
1000	89.4	2100	77.9

附表 A.3 水中溶解氧浓度 $\rho'(O)_s$ 与大气压力和水温的函数关系

温度 ℃	大气压力 (kPa)						
	111.5	101.3	91.2	81.1	70.9	60.8	50.7
氧的溶解度 $\rho'(O)_s$ (mg/l)							
0.0	16.09	14.62	13.14	11.69	10.21	8.74	7.27
5.0	14.06	12.77	11.48	10.20	8.91	7.62	6.34
10.0	12.43	11.29	10.15	9.00	7.86	6.71	5.58
15.0	11.10	10.08	9.05	8.03	7.01	5.98	4.96
20.0	10.02	9.09	8.14	7.23	6.30	5.37	4.44
25.0	9.12	8.26	7.40	6.56	5.70	4.84	4.00
30.0	8.35	7.56	6.76	5.99	5.19	4.60	3.62
35.0	7.69	6.95	6.22	5.47	4.75	4.01	3.28
40.0	7.10	6.41	5.72	5.03	4.34	3.65	2.96

附录 B

(资料性附录)

电导率与水中含盐量的关系

使用电导率仪在参比温度 (20℃) 下测得以 mS/cm 表示的电导率, 按附表 B 估计水中的含盐量到最接近的整数。

附表 B 电导率与含盐量的函数关系

含盐量 g/kg	电导率 mS/cm	含盐量 g/kg	电导率 mS/cm	含盐量 g/kg	电导率 mS/cm
2	3	15	22	28	40
3	5	16	23	29	41
4	7	17	25	30	41
5	8	18	27	31	42
6	9	19	27	32	44
7	11	20	30	33	45
8	13	21	31	34	47
9	14	22	33	35	48
10	15	23	33	36	49
11	16	24	35	37	50
12	17	25	36	38	51
13	18	26	37	39	52
14	19	27	38	40	53