

**水质 溶解氧的测定 电化学探头法**  
**编制说明**

（征求意见稿）

沈阳市环境监测中心站  
沈阳市东陵区环境保护监测站  
2008年4月

## 一、 任务来源

2006 年国家质检总局（国质检财函[2006]909 号）和 2007 年国家质检总局（国质检财函[2007]971 号）下达了本标准的制修订任务，项目序号为 978。本标准由国家环境保护总局科技标准司提出，由沈阳市环境监测中心站和沈阳市东陵区环境保护监测站起草，计划于 2008 年 4 月完成。

该标准由沈阳市环境监测中心站组织，沈阳市东陵区环境保护监测站起草完成，负责人白莹莹，指导专家沈阳市环境监测中心站王玉平总工程师，沈阳市东陵区环境保护监测站参与人员有张娜和李光。

## 二、 制定标准的目的和意义

溶解氧(DO)是指溶解于水中的氧的含量，它以每升水中氧气的毫克数表示。溶解在水中的氧称为溶解氧，溶解氧以分子状态存在于水中。水中溶解氧量是水质重要指标之一，也是水体净化的重要因素之一，溶解氧高有利于对水体中各类污染物的降解，从而使水体较快得以净化；反之，溶解氧低，水体中污染物降解较缓慢。

水中溶解氧含量受到两种作用的影响：一种是使 DO 下降的耗氧作用，包括好氧有机物降解的耗氧，生物呼吸耗氧；另一种是使 DO 增加的复氧作用，主要有空气中氧的溶解，水生植物的光合作用等。这两种作用的相互消长，使水中溶解氧含量呈现出时空变化。

水中溶解氧主要来源于两方面：一方面是在水体中溶解氧(DO)小于其溶解度时，大气中的氧溶入水体。在水体和大气之间的界面上经常进行气体交换，水体将二氧化碳排入大气，大气中的氧溶入水体。这与生物的呼吸作用十分相似，是水体中氧的主要来源。另一方面是水生植物通过光合作用向水中放出的氧。但是由于水体中经常发生氧化作用，从而消耗水中的氧，特别是有机质的降解，对氧的消耗量很大，因此，水体中不断进行着脱氧（溶解氧减少）和复氧（溶解氧增加）的过程。在自然条件下，水在流动时，复氧过程比较迅速，较易补充水中氧的消耗，使水体中溶解氧保持一定的水平，反之，在静水条件下，复氧过程缓慢，水中含氧得不到及时补充，处于嫌气状态。当工业废水和生活污水携带大量有机物质进入水体时，水体脱氧严重，这时即使在流动的河水中，由于复氧过程弥补不了这样大幅度的脱氧，也会出现溶解氧迅速下降，造成鱼类和需氧生物死

亡及水质恶化。水体受有机物及还原物质污染,可使溶解氧降低与空气中氧的分压。天然水体中 DO 的数量,除与水体中的生物数量和有机物的数量有关外,还与水温和水层有关。在正常情况下地表水中溶解氧量为 5-10mg/L,在有风浪时,海水中溶解氧可达 14 mg/L,在水藻繁生的水体中,由于光合作用使放氧量增加,也可能使水中的氧达到过饱和状态,地下水中一般溶解氧较少,深层水中甚至完全无氧。

水中溶解氧的含量与大气压力、水温及含盐量等因素有关。没有受到污染的水中,溶解氧呈饱和状态。清洁地表水溶解氧接近饱和。当有大量藻类繁殖时,溶解氧可能过饱和。适量的氧是鱼类和好氧菌生存和繁殖的基本条件。在一个大气压、温度为 0℃的淡水中,溶解氧呈饱和状态时的含量为 10mg/L。在溶解氧低于 4mg/L 时,鱼类就难以生存。如果水中有机物含量较多,其耗氧速度超过氧的补给速度,则水中 DO 量将不断减少,当水体受到有机物的污染时,水中溶解氧量甚至可接近于零,这时有有机物在缺氧条件下分解就出现腐败发酵现象,使水质严重恶化。水被有机物污染后,由于好氧菌作用使其氧化,消耗掉溶解氧。如果得不到空气中氧的及时补充,那么水的溶解氧就减少,最终导致水体变质。所以把溶解氧作为水质污染程度的一项指标。溶解氧越少,表明污染程度越严重。

我国的检测方法标准 GB 11913-89《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》制定时间是 1989 年,编制是采用了国际标准 ISO 5814-1984,距离目前时间已有 18 年之久,没有进行过重新修订,而且国际标准 ISO 5814-1984 已经在 1990 年进行过修订,现在国际采用的标准版号是 ISO 5814-1990。ISO 5814-1990 的文本中简化了计算工作,所采用的数据表方便快捷,提高了对仪器的性能要求,并强调了仪器线性检验的程序,这些内容在我国标准中都没有进行更新,所以我国非常有必要对此标准进行重新编制,这将对实际工作具有指导意义。

为了控制水体中溶解氧,切实提高我国地表水、海水等水体的环境质量,在借鉴国外相关指标、标准的基础上,结合我国的实际情况,修改采取国际标准和国家标准,特制定《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》。

### 三、 国内外检测现状

我国目前对水质检验的常规程序是取样后拿到实验室检验分析,中间的工作环节复杂,导致检测时间长,不能及时得到水质情况。国内目前一些单位和研究

机构已经开发研制出一些小型溶解氧检测仪，一般都基于电流测定法，如上海雷磁仪器厂生产的 JPSJ—605 型溶解氧分析仪，北京北斗星工业化学研究所研制的 H—BD5W 手持式水质通用测试仪等，其速度方面同国外同类仪器还有一定的差距；国内对荧光溶解氧传感器也有一些研究，技术已经达到国外平均水平，但研究实现商品化的较少。国外采用膜电极测量溶解氧的代表性产品有美国哈希 sension 系列溶解氧测量仪，可以对压力、温度和盐分进行自动校正；国外一般采用新型的基于荧光淬灭效应的溶解氧测量仪，代表产品有瑞士 DMP 公司的 MICROXI 型的溶解氧测量仪，美国 OXYMON 氧气测量系统等等，测量精确，快速，并可以远程测量等。但总的来说，目前市场上大多数商品化溶解氧测量仪都是基于 Clark 溶解氧电极的，基于荧光淬灭法的光纤溶解氧传感器较少。我国标准 GB/T 11913—89《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》制定时间较早，是 1989 年，至今已有 18 年没有进行过修订，国际标准 ISO 5814-1990 是基于 ISO 5814-1984 的基础上进行了重新修订，根据目前检测仪器发展形势，我国非常有必要与国际标准同步，对于检测仪器的使用规定标准性条款。

#### 四、修订依据

新的《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》修改采用国际标准 ISO 5814-1990(英文版)和 GB/T 11913—89《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》。此次对 GB/T 11913—89《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》修订严格按照 GB/T 16733-1997《国家标准制定程序的阶段划分及代码》、GB/T 1.1—2000《标准化工作导则》第 1 部分：标准的结构和编写规则、GB/T 20000.1—2002《标准化工作指南》第 1 部分：标准化和相关活动的通用词汇、GB/T 20000.2-2001《标准化工作指南》第 2 部分：采用国际标准的规则等要求进行修订。

#### 五、技术路线

1. 由于本标准的编制采取等同于国际标准，首要的工作是查询并购置最新的有关溶解氧测定的国际标准文本，如果没有中文版本，将对国际标准文本的全文进行翻译；

2. 对比国际标准与现有国家标准的具体内容, 确定修订的内容和有无必要进行方法的验证, 如有必要, 还将按照规范进行编制实验方案, 并根据方案进行实验室内的试验、编制报告等工作;

3. 参照有关的基础标准或者规范技术要求, 编制国家标准文本;

4. 编制修订的说明;

5. 提交沈阳市环境监测中心站进行审定, 修改合格后提交到国家环境保护部进行审批。

## 六、修订要点

中华人民共和国国家标准 GB 11913-89《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》与国际标准 ISO 5814(1990-04-01)在总的规定上没有大的区分, 国际标准 ISO 5814—1990 在对测试计算结果的修正方面更加简单便捷。

### (一) 与原 GB 11913-89《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》相比较

#### 1. 对“1. 适用范围”的修改

主要内容没有变化, 但是新标准中将“干扰”调整为第 6 款。

#### 2. 增加了“3. 规范性引用文件”, 具体增加内容为:

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

GB 7489 《水质 溶解氧的测定 碘量法》

#### 3. 修改后的“3. 方法原理”

强调了“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它气体及亲液物质可透过这层薄膜。”

增加了“然而, 如果仪器在电路中没有安装压力传感器不能对压力进行补偿的话, 仪器只能显示与气压有关的表现读数, 当测定样品时的气压与校准仪器时的气压不同时, 该读数并不是水中溶解氧的真实值, 应按本标准的附录 A. 3 进行校正。”

#### 4. 修改后的“5. 仪器和设备”

强调“探头上最好附有温度补偿装置。”

## 5. 修改后的“7. 分析步骤”

在“7.1.1 调零”中增加了“注1 有些仪器设备具有零点补偿，不需要调整”。

修改的“7.1.2 零点检验”内容是：

“当测量的溶解氧浓度水平低于 1mg/L（或 10%饱和度）以下时，或者当更换溶氧膜罩或内部的填充液时，需要按以下步骤进行零点检验。

检验零点时，可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。”

在“7.1.3 饱和值的校准”中，增加的内容：

“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。如果必要，让探头在搅拌的溶液中稳定一段时间以后（见 7.1.2 注），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（见厂家说明书），应更换电解质或（和）膜。

注3 如过去的经验已给出空气饱和样品需要的曝气时间和空气流速，则可查附表 A.1 和附表 A.3 来代替碘量法的测定。

注4 许多仪器可在空气中校准。

增加了“7.2 线性检查”

通常在仪器使用前检查仪器的线性[注5]，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。准备完全充满纯净蒸馏水的 250 毫升的细口瓶 3~4 个，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，用碘量法（GBT 7489）测量水中准确的溶解氧浓度。

如果用探头法测定的溶解氧浓度值与碘量法无显著性差异，则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。

注4 仪器读数通常是以饱和溶解氧为 100%来确定线性的。

修改了“7.3 测定”的内容：

“按照制造厂家说明书对待测水样进行测定。

将探头浸入样品，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。

增加了“7.4 注意事项”条款，内容如下：

——7.4.1 不得用手触摸膜的活性表面。

——7.4.2 在更换电解质和膜之后，或当膜干燥时，都要使膜湿润，只有在读数稳定后，才能进行校准（见 7.2），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。

——7.4.3 当将探头浸入样品中时，应保证没有空气泡截留在膜上。

——7.4.4 样品接触探头的膜时，应保持一定的流速，以防止与膜接触的瞬时将该部位样品中的溶解氧耗尽，而出现虚假的读数。应保证样品的流速不致使读数发生波动，在这方面要参照仪器制造厂家的说明。

——7.4.5 对于分散样品，测定容器应能密封以隔绝空气并带有搅拌器，例如电磁搅拌棒。将样品充满容器至溢出，密闭后进行测量。调整搅拌速度使读数达到平衡后保持稳定，并不得夹带空气。

——7.4.6 对流动样品（例如河道），应检验水样是否有足够的流速（至少 0.3m/S），如水流速不够则需在水样中往复移动探头，或者取分散样品按照 7.3 进行测定。

增加了“7.5 电极维护”条款，内容如下：

电极和膜片的清洗：一般 1~2 周清洗一次。如果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。

**6. 增加了条款“10 精密度和准确度”，内容如下：**

——10 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  $\pm 0.03\text{mg/L}$ ，相对偏差为 0.6%。

**7. 对附录 A 进行了修改**

详细叙述了水中氧的溶解度与温度、压力和含盐量的关系：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。

修改了“附表 A<sub>1</sub> 水温和含盐量与水中溶解氧浓度的函数关系”，简化了“附表 A<sub>3</sub> 水中溶解氧浓度  $\rho'(O)_s$  与大气压力和水温度的函数关系”，新的数据表是：

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

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

## 9. 增加了附录 B

附录 B 的主要内容是关于水中盐分与电导率的校正关系，通过测量水中的电导率来估算水中含盐量，方便测量溶解氧时对盐分的校正。经过对水中 NaCl 不同含量的溶液进行实际测试，得到了电导率与含盐量的函数关系。附录 B 的内容如下：

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

## (二) 与国际标准 ISO 5814-1984 相比较

### 1. 对“1. 适用范围”的修改

主要内容没有变化，但是新标准中将此条款中的“干扰”，调整为第 6 款。

### 2. 增加了“3. 规范性引用文件”

### 3. “7. 分析步骤”增加了“7.4 注意事项”和“7.5 电极维护”

### 4. 增加了条款“10 准确度和精密度”

### 5. 对附录 A 中的公式进行了简化

由于通常条件下， $P_w$  与大气压力相对比可忽略不计，所以没有采用公式  $\rho'(O)_s = \rho''(O)_s W$  来计算水中氧的溶解度，如有必要，更小的数据间隔可由附录 A 中的公式 (A2) 和公式 (A3) 导出。

### 6. 增加了附录 B

## 七、参考文献

[1] MORTIMER, C. H., 湖沼生物学中温度和大气压的变化对淡水中饱和和溶解氧的影响, 湖沼连续纤维增强预浸带的影响, 第 22 版 (1981)。

[2] 英国海洋学学院和联合国科教文组织, 国际海洋学数据表, 第二册 (1973)。

[3] GARCENER · J. 和休斯 · J., 水研究中心, 英国报告, 44-S (1981)。

[4] 维斯特 R. C., 化学和物理手册, 第 58 版, CRC 新闻公司出版, 克利夫兰, 俄亥俄, (1977-1978), p. D-180。