

DO 中文名称：溶解氧

目录

- 1 定义/概念
- 2 意义
- 3 测定原理/方法
- 4 测定仪器介绍

一：DO 定义

空气中的分子态氧溶解在水中成为溶解氧。水中的溶解氧的含量与空气中氧的分压、水的温度都有密切关系。在自然情况下，空气中的含氧量变动不大，故水温是主要的因素，水温愈低，水中溶解氧的含量愈高。

溶解于水中的分子态氧称为溶解氧，通常记作 DO，用每升水里氧气的毫克数表示。水中溶解氧的多少是衡量水体自净能力的一个指标。它跟空气里氧的分压、大气压、水温和水质有密切的关系。在 20℃、100kPa 下，纯水里大约溶解氧 9mg / L。有些有机化合物在喜氧菌作用下发生生物降解，要消耗水里的溶解氧。如果有机物以碳来计算，根据 $C+O_2=CO_2$ 可知，每 12g 碳要消耗 32g 氧气。当水中的溶解氧值降到 5mg / L 时，一些鱼类的呼吸就发生困难。水里的溶解氧由于空气里氧气的溶入及绿色水生植物的光合作用会不断得到补充。但当水体受到有机物污染，耗氧严重，溶解氧得不到及时补充，水体中的厌氧菌就会很快繁殖，有机物因腐败而使水体变黑、发臭。

二：DO 测定的意义

溶解氧值是研究水自净能力的一种依据。水里的溶解氧被消耗，要恢复到初始状态，所需时间短，说明该水体的自净能力强，或者说水体污染不严重。否则说明水体污染严重，自净能力弱，甚至失去自净能力。

溶解氧的一个来源是水中溶解氧未饱和时，大气中的氧气向水体渗入；另一个来源是水中植物通过光合作用释放出的氧。溶解氧随着温度、气压、盐分的变化而变化，一般说来，温度越高，溶解的盐分越大，水中的溶解氧越低；气压越高，水中的溶解氧越高。溶解氧除了被通常水中硫化物、亚硝酸根、亚铁离子等还原性物质所消耗外，也被水中微生物的呼吸作用以及水中有机物质被好氧微生物的氧化分解所消耗。所以说溶解氧是水体的资本，是水体自净能力的表示。

天然水中溶解氧近于饱和值（9ppm），藻类繁殖旺盛时，溶解氧含量下降。水体受有机物及还原性物质污染可使溶解氧降低，对于水产养殖业来说，水体溶解氧对水中生物如鱼类的生存有着至关重要的影响，当溶解氧低于 4mg/L 时，就会引起鱼类窒息死亡，对于人类来说，健康的饮用水中溶解氧含量不得小于 6mg/L。当溶解氧（DO）消耗速率大于氧气向水体中溶入的速率时，溶解氧的含量可趋近于 0，此时厌氧

菌得以繁殖，使水体恶化，所以溶解氧大小能够反映出水体受到的污染，特别是有机物污染的程度，它是水体污染程度的重要指标，也是衡量水质的综合指标

三：DO 测定原理和方法

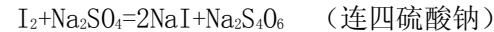
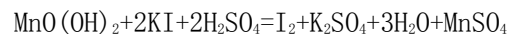
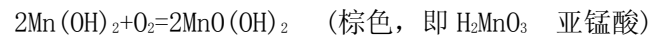
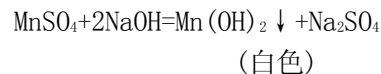
A：水中溶解氧的测定

目的：

1. 掌握溶解氧的概念、测定原理和方法
2. 熟悉碘量法测定过程
3. 熟悉滴定操作

原理：

测定水中溶解氧常用碘量法及其修正法和膜电极法。清洁水可直接采用碘量法测定。其原理是：水样中加入硫酸锰和碱性碘化钾，水中溶解氧将低价锰氧化成高价锰，生成四价锰的氢氧化物棕色沉淀。加酸后，氢氧化物沉淀溶解并与碘离子反应，释放出游离碘。以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠滴定释放出的碘，即可计算出水样中溶解氧的含量。反应式如下：



仪器：

1. 50ml 滴定管 1 支
2. 1ml 移液管 1 支，2ml 2 支，100ml 移液管 1 支
3. 250ml 锥形瓶 2 个
4. 250ml 碘量瓶 2 个
5. 50ml 烧杯 1 个，蒸馏水瓶 1 个

试剂：

1. 硫酸锰溶液
2. 碱性碘化钾溶液（强碱性溶液腐蚀性很大，使用时注意勿溅在皮肤或衣服上）
3. 浓硫酸（比重 1.84，使用时注意勿溅在皮肤或衣服上）
4. 1%淀粉指示剂
5. (1+1) 硫酸溶液（将比重 1.84 的浓硫酸与水等体积混合）
6. 硫代硫酸钠 $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.025\text{mol/L}$ ：由主持人提供已知准确浓度的溶液

测定步骤：

1. 采样：

将取样管插入溶解瓶的液面下面，加入 1ml 硫酸锰溶液，2ml 碱性碘化钾溶液，盖好瓶盖颠倒

混合数次，静置。待棕色物沉淀物降至半瓶时，再颠倒混合一次，待沉淀物降到瓶底。

2. 碘析出

轻轻打开瓶塞，立即用移液管插入液面下加入 1.5ml (1+1) 硫酸，小心盖好瓶盖，颠倒混合均匀。

匀，至沉淀物全部溶解为止，放置暗处 5min。

3. 滴定

取 100.00ml 上述溶液于 250ml 锥形瓶中，用硫代硫酸钠滴定至溶液呈淡黄色，加 10 滴淀粉溶

液，继续滴定至蓝色刚好全部褪去，记录硫代硫酸钠用量。

计算：

$$\text{溶解氧 (O}_2 \text{ mg/L)} = M \times V \times 8 \times 1000 / V_{\text{水}}$$

$$f = V_0 / (V_0 - V_1)$$

式中 M——硫代硫酸钠溶液浓度 (mol/L)

V——滴定时消耗硫代硫酸钠体积 (ml)

8——氧 (1/2, O) 摩尔质量 (g/mol)

V_水——水样体积

注意事项：

1. 当水样中含有亚硝酸盐时会干扰测定，可加入叠氮化钠使水中的亚硝酸盐分解而消除干扰。
2. 如水样中含 Fe³⁺ 达 100—200 mg/L 时，可加入 1ml 40% 氟化钾溶液消除干扰。
3. 如水样中含有氧化性物质，应预先加入相当量的硫代硫酸钠去除。

B: 电极法测定溶解氧

测定 DO 的方法有多种：如化学 Winkler 法，电极方法，质谱仪等。这里主要介绍电极方法。溶氧电极最早是由 Clark (1956) 发明的。它是由一透气薄膜复盖的电流型电极。DO 电极可分为两类：原电池 (Galvanic) 型和极谱 (Polarographic) 型。

2. DO 电极测定原理

原电池型：一般由贵金属，如白金、金或银构成阴极；由铅构成阳极。在电解质如 KCl 或醋酸铅存在下便形成 PbCl₂ 或 Pb(AcO)₂，原电池型电极无需外加电压。极谱 (Polarographic) 型电极需要外加 0.6—0.8V 的极化电压。一般由贵金属，如白金或金构成阴极；由银构成阳极。极谱型电极需外加一恒定的电压，电解质参与了反应，因此，在一定的时间间隔必须补充电解质。

极谱型与原电池型的区别

极谱型电极一般寿命较长，但价格较贵。输出电流相差数量级。电极响应时间一般为 90S。用来测定 K_{1a} 或过渡现象似乎较困难。有些电极的响应可以做到 30S 以下。极谱型电极的阴极表面做得很小，一般其直径在 1—50 μm 的范围，形成的还原电流在 nA 级，因此，需要专门的电子放大装置。一般阴极材料的要求很高，如白金或银纯度在 99.999% 以上。

原电池型电极的表面要求平面光滑，其面积大小与还原电流成正比。一般直径采用 5—10 mm。其还原电流在 28℃ 时为 5—25 μA，因此，不用专门的电子放大器便可通过串联

一电位器直接接到全程 5 或 10 mV 的自动电位差记录仪上。原电池型的阳极材料同样要求很高，纯度在 99.999% 以上。一般阳极作成圆筒状，其表面积需阴极面积大数十倍，这对极谱型电极容易做到，故它可以做得较小。原电池型的阳极就得大许多，才能满足这种比例要求。DO 电极结构：一般由阴极、阳极、电解质和塑料薄膜构成。电解质：一般对电解质的配方视为机密，商家不易公开。电解质的配制很讲究，需用无离子水，一些污染的离子会严重影响电极的性能。所用药品试剂要求至少用 AR 级的。电解质有用 KOH；KCl， $Pb(AcO)_2$ 等。薄膜：一般采用聚四氟乙烯 (F4) 或聚四氟乙烯-聚六氟丙烯的共聚体，也曾用聚氯乙烯，聚乙烯，聚丙烯等。其主要性能符合 DO 电极的耐高温 ($>200^{\circ}C$)，透气性能好的要求。其厚薄也很有讲究，膜越薄，灵敏度越高，一般在 0.01-0.05 mm 的范围。膜性能对一个好的电极响应非常重要。需要膜对氧具有高度的透性和对 CO_2 低的透性。电极响应 我们对电极性能的简单分析表明，电极响应与电极常数，k 有关： $k = \pi 2D/d^2$ 。D 为膜的扩散系数，d 为膜厚度。K 越大，响应越快。当然，电极的结构将会极大影响电极的性能。压力补偿膜 罐内使用的电极一般都装备有压力补偿膜，小型玻璃发酵罐用的电极通常采用气孔平衡式。压力补偿膜重是应付高压灭菌时电解质受热膨胀的需要。一般多采用硅胶制造。

工作原理

水中的氧必须透过薄膜达到阴极的表面才能被电极还原。因此，氧在扩散到阴极表面需克服一些阻力，其中最为重要的是靠近薄膜的液膜阻力和薄膜本身的阻力。对原电池型的电极，非常重要的一点是主要阻力应落在薄膜上，即薄膜的阻力远大于液膜阻力，这样被测液体的流动引起的阻力的变化对氧扩散的影响可以减到最小。因此，从式 (1) 可以看出测氧实质上是测定氧的扩散速度。 $IS = NFA(P_m/dm)P_0$ (1) 式中 IS 为输出电流，N 为氧被还原所得电子数，F 为法拉第常数，A 为阴极表面积， P_m 塑料膜的扩散系数，dm 为膜的厚度， P_0 为被测液体中的氧的分压。基于这一原理，原电池型电极在测量粘稠的发酵液中的 DO 时，应尽量使用厚一点的薄膜，这样可使液膜阻力的变化，从而输出电流的波动小一些。对极谱型电极，则流体运动对电极的输出没有影响。

注意事项

事实上，DO 电极测定的不是溶解氧浓度，而是氧活度或者是氧分压。通常用空气或不含氧的氮气来标定 100% 和零点。液体中真正的溶解氧浓度可以用化学法测定。

3. DO 电极的技术指标

(1) 稳定性：这是说，当被测 DO 不变，电流输出应长期不变，否则这种电极就无法使用。但实际上电极输出的漂移是难免的，一般，其标准随时间偏差在 $SD = 0.1\%/d$ 是允许的。当然 SD 越小越好。

(2) 耐灭菌性能：要求能耐 $131^{\circ}C$ 1 h 高压蒸汽灭菌。

(3) 响应时间：是指电极输出跟踪溶氧浓度的变化的速度，是电极灵敏度的衡量，以响应 95% 或 90% 所需时间为指标。一般在 $30s \sim 2min$ 。对以连机在线测定，要求灵敏度高一些好。对原电池型电极，常时间发酵对象则 90% 响应时间在 3 min 以内也是可行的。测量可将电极反复置于无氧水与空气中，在罐内请水中反复通入纯氮气与空气测量。

(4) 电极的工作寿命：这是指换一次电解质能维持正常测定的时间，当然越长越好，一般至少 1 个月以上，好的电极可以达到半年以上。至于电极的寿命应不低于 3-5 年。

(5) 残余电流：是指液体中无或零氧状态下的电极输出，当然越小越好，一般允许在 1% 以下。这可置于无氧水中或通入氮气测量。

(6) 线性范围：这是指与电极输出成正比的溶氧浓度范围，当然越宽越好，一般允许在 0-50% 纯氧范围。

4. 在电流型电极的应用中有几个问题值得注意

(1) DO 浓度的单位：目前有 3 种表示 DO 浓度的单位

第一种是氧分压或张力(Dissolved Oxygen Tension, 简称 DOT), 以大气压或 mm 汞柱表示, 100% 空气饱和水中的 DOT 为 $0.2095 \times 760 = 159$ (mm Hg 柱)。这种表示方法多在医疗单位中使用。

第二种方法是绝对浓度, 以 mg O₂/L 纯水或 ppm 表示。这种方法主要在环保单位应用较多。用 Winkler 氏化学法可测出水中溶氧的绝对浓度, 但用电极法不行, 除非是纯水。

为此, 发酵行业只用第三种方法, 空气饱和度(%) 来表示。这是因为在含有溶质, 特别是盐类的水溶液, 其绝对氧浓度比纯水低, 但用氧电极测定时却基本相同。用化学法测发酵液中的 DO 也不现实, 因发酵液中的氧化还原性物质对测定有干扰。因此, 采用空气饱和度% 表示。这只能在相似的条件, 在同样的温度、罐压、通气搅拌下进行比较。这种方法能反映菌的生理代谢变化和对产物合成的影响。因此, 在应用时, 必需在接种前标定电极。方法是在一定的温度、罐压和通气搅拌下以消后培养基被空气百分之一百饱和为基准。

(2) DO 定位

一般在培养基灭菌后, 发酵前 DO 电极需标定。起方法是在搅拌, 通气和培养温度下将电流输出调到 100, 待其稳定后便接种, 接种后边不能再用, 直到发酵结束。一般无法在发酵期间进行在标定。要考察 DO 电极是否工作正常, 从以下一些现象可以判断。暂停搅拌或加糖, 补料, 加油, 补水均回有反应。

(3) 漂移和膜堵塞是 DO 电极在使用中面临的主要问题。经过消毒后, 电极输出很难做重现。因此, 电极需要经常校正。

(4) 电解质中有机溶剂的蒸发是常见的问题, 会导致电极性能的提早衰退。在电极储存过程中也会发生。

四：DO 测定仪介绍

两部分组成：1：电极，2：主机