

引用格式:梁艳,潘大为. 极谱型溶氧仪的振动式改进研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2020,47(1):100-106.

LIANG Yan, PAN DaWei. Use of vibration to improve a polarographic oxygen apparatus[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(1):100-106.

极谱型溶氧仪的振动式改进研究

梁艳^{1,2} 潘大为^{1,2,3*}

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 烟台 264003;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院海洋大科学研究中心, 青岛 266071)

摘要: 根据极谱法测定溶解氧的原理,设计了一种具有准确、快速、稳定、高度自动化等特点的振动式极谱型溶氧仪。以0~12 V双振动微型小马达作振动系统,带动溶氧仪传感器在水样中振动,可及时弥补传感器电极中阴极消耗的氧气。系统考察了振动强度、水样盐度等影响因子对振动式极谱型溶氧仪检测的影响,全面探究其工作性能,并与美国YSI Pro Plus手持式检测仪进行了应用比较。实验结果表明该振动式极谱型溶氧仪各项工作性能达到国家溶氧仪的标准,与YSI应用比较的相对误差为0.147 mg/L。目前该溶氧仪已成功应用于实际水样的溶解氧检测。

关键词: 振动; 极谱型; 溶解氧; 工作性能; 盐度

中图分类号: TH703 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.01.016

引言

溶解氧是指空气中的分子态氧溶解在水中的量,是衡量水质的重要指标之一^[1]。溶解氧影响水体生物的生长情况,当溶解氧浓度达到近似饱和状态时,水中生物生长旺盛,而当其浓度降低到一定程度时,厌氧菌就会繁殖,浓度继续降低,水质恶化,水体生物死亡^[2]。因此,溶解氧检测无论是对海水或淡水水产养殖还是对于环境监测等都具有重要意义^[3-4]。目前,溶解氧的检测方法有碘量法、电导率法、分光光度法、荧光猝灭法、光纤化学传感法等^[5-8]。这些方法存在需要对水样进行繁琐的预处理、无法在线监测或仪器设备昂贵等问题。极谱型电极法因具有体积小、质量轻、便于携带、简单易用、灵敏度高、价格低廉且可持续在线监测等优点^[3,9-10],成为目前应用最多的溶解氧检测方法。

极谱型溶氧仪的测定原理是两电极发生氧化还原反应形成电流,电流大小与水样中溶解氧浓度成正比^[11-13]。关于极谱型溶氧仪的电极、透氧膜、电

解液和盐度、温度、压力补偿电路设计等方面都已有较成熟的研究^[14-15]。溶氧仪传感器阴电极在工作过程中需要消耗氧气,导致仪器检测水样中的溶解氧浓度低于实际值。对于此问题,目前采取的解决方法是利用磁力搅拌子搅拌水体、通过流通检测池搅拌水体、溶氧仪传感器探头前安装搅拌刷、以0.2~0.3 m/s的速度平移手持溶氧仪传感器等措施使水体保持流动以及时弥补消耗的氧气,但关于如何弥补消耗氧气的研究较少,且存在价格昂贵、多局限于实验室、人工操作不便、自动化程度低等问题^[16-20]。

本文设计了一种具有全新振动系统的极谱型溶氧仪,其振动系统带动溶氧仪在被检测水样中有规律地振动,通过加快周围水体中氧气到达阴极的速度来提高检测的精确度,减少人工操作,从而降低因污染更换透氧膜的频率。通过实验探究了溶氧仪高效工作的影响因子和性能,并与美国YSI Pro Plus手持式检测仪作对比,证明了本文溶氧仪的可靠性。

1 极谱型溶氧仪测定原理

利用极谱型溶氧仪进行溶解氧测定时,在阴、阳两个电极之间加直流稳定电压,被检测水样中的氧气穿过选择性透氧膜扩散到电解液中,并在阴极被还原、在阳极发生腐蚀反应被氧化,从而产生电子移动形成电流,电流大小与水样中溶解氧浓度成正比。氧气扩散

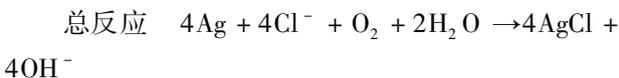
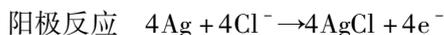
收稿日期: 2019-07-08

第一作者: 女,1995年生,硕士生

*通信联系人

E-mail: dwpan@yic.ac.cn

到电解液中,氧化还原反应开始^[10-11],反应如下



通过仪表检测到阴、阳极反应产生的扩散电流,将其转换为电压,然后进行电路放大处理,再经过单片机处理直接显示出溶解氧浓度^[12]。

2 实验材料与方法

2.1 材料与仪器

2.1.1 实验材料

高纯氮气、氧气,烟台市渤海气体有限公司;超纯水(18.2 MΩ·cm),美国 Cascade-Bio 超纯水仪制取;注水冰袋,400 mL,成都心海汇才生物科技有限公司;亚硫酸钠,分析纯,天津福星化学试剂厂;氯化钠碘酸钾、五水合硫代硫酸钠、碘化钾、淀粉、浓硫酸、四水合二氯化锰,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

2.1.2 主要仪器及设备

0~12 V 双振动微型小马达,深圳市金顺来特电机有限公司;JYD-1AA 型溶氧仪,泰州樱明仪器仪表有限公司;YSI Pro Plus 手持式检测仪,美国 YSI 集团青岛东方嘉仪电子科技有限公司;玻璃水银温度计,河北省武强县鑫隆仪器仪表有限公司;JRPS3030D-2 型可调直流稳压电源,深圳市美瑞克电子科技有限公司。

2.2 实验方法

2.2.1 无氧水制备

用电子分析天平准确称取 1 g 亚硫酸钠、1 mg 六水合氯化钴(催化剂)溶于超纯水,稀释至 500 mL,配制成 2 g/L 无氧水。

2.2.2 饱和溶氧水制备

在上海亚荣 B-260 恒温水浴锅上附上一层轻质塑料泡沫,制成精密恒温水浴锅。控温,将水样置于精密恒温水浴锅中,用增氧泵向水样中持续充氧 1.5 h,然后水样静置 30 min,制成饱和溶氧水。

2.2.3 振动式极谱型溶氧系统搭建

本文所用 JYD 型溶氧仪的传感器由透氧膜、阴电极、阳电极、电解液、两种 O 型橡胶圈、环氧树脂密封胶、不锈钢材质外壳等组成。传感器封闭的腔体由以下 4 部分组成:(1)由聚乙烯材料制成的透氧膜;(2)纯 Pt(指示电极)与透氧膜紧密相贴制成

的阴极;(3)Ag/AgCl(参比电极)以螺旋形式缠绕在聚四氟乙烯绝缘棒上制成的阳极;(4)0.5 mol/L 氯化钾组成的电解液。探头为测定保护帽,距离测定保护帽前沿约 4 cm 的凹进位置为热敏电阻即温度补偿;在传感器尾部处设计了振动装置小马达,小马达与可调直流稳定电源连接来控制振动强度。

2.2.4 振动式极谱型溶氧仪调试

振动式极谱型溶氧系统示意图如图 1 所示。在实验过程中,仪器通电 5 min 后首先进行溶氧标定的校正,JYD 型溶氧仪调“温度”档,用传感器测试水样温度;然后调“溶氧”档,并调节“校正”旋钮,使溶氧显示值与测试温度对应的下的饱和溶氧值一致;最后接通小马达电源,将振动式极谱型溶氧仪传感器放入水样中检测,待溶解氧浓度示数稳定后读数。

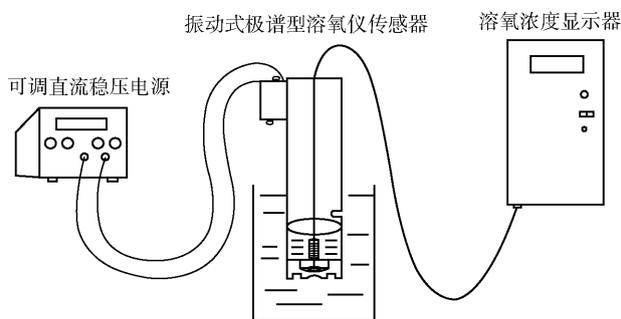


图 1 振动式极谱型溶氧系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the vibrating polarographic dissolved oxygen system

2.2.5 振动系统选择

将 3 V 纽扣式、0~3 V 微型、0~4.5 V 型、3~6 V 型、0~12 V 双振动微型、0~24 V 型 6 个振动小马达分别作为振动系统与 JYD 型溶氧仪结合,装配成振动式极谱型溶氧仪。利用该溶氧仪检测不同振动系统不同振动强度下的溶解氧浓度,结果如表 1 所示。由表 1 可知,只有 0~12 V 双振动微型小马达和 0~24 V 型振动马达检测到的溶解氧值最大且相似。考虑到 0~24 V 型振动马达使用电压过大,选择 0~12 V 双振动微型小马达作为振动系统。

3 结果与讨论

3.1 溶氧仪检测性能的影响因素

3.1.1 振动强度及测试水样种类

以 0~12 V 双振动微型小马达作为振动系统,将此振动系统下的振动式极谱型溶氧仪传感器置于 3 种水样中,分别在 0~12 V 不同振动强度下检测溶解氧浓度,结果如图 2 所示。

表1 不同振动系统不同振动强度下溶解氧浓度示数

Table 1 The dissolved oxygen concentrations in different vibration systems with different vibration intensities

振动马达	平均溶解氧浓度/(mg·L ⁻¹)							
	3 V	4.5 V	6 V	9 V	12 V	16 V	20 V	24 V
3 V 纽扣式	5.10							
0~3 V 微型	5.13							
0~4.5 V 型	5.55	5.68						
3~6 V 型	5.70	6.10	7.13					
0~12 V 双振动微型	6.25	6.30	7.45	8.39	8.38			
0~24 V 型	6.53	7.68	8.38	8.38	8.4	8.38	8.37	8.33

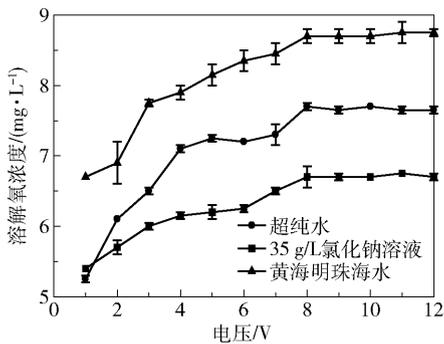


图2 不同水体溶解氧浓度随电压变化关系曲线

Fig.2 Variation of dissolved oxygen concentration with voltage in different water samples

由图2可知,随着振动强度增大,检测到3种水样的溶解氧浓度都增大,振动强度大于8 V后3种水样的溶解氧浓度均变化不大,表明在振动强度8 V后振动式极谱型溶氧仪检测值趋于稳定。因此,基于对仪器的保护和动力越小越省电的原理,振动式极谱型溶氧仪选择直流8 V 振动强度。

3.1.2 水样深度

选择0~12 V 双振动微型小马达振动系统和8 V 振动强度,将振动式极谱型溶氧仪传感器置于相同外界条件下1、2、3、4、5 cm 不同深度超纯水中,分别检测溶解氧浓度,结果如图3所示。

由图3可知,溶氧仪传感器在0~5 cm 不同深度处检测到的溶解氧浓度仅有0.17 mg/L 的误差,由于JYD型溶氧仪精度为0.2 mg/L,所以可以认为不同水深对仪器溶解氧浓度检测无影响,符合国家溶氧仪规定^[19]。考虑温度补偿,后续检测均将溶氧仪传感器置于水下5 cm 处进行。

3.1.3 水样量

选择0~12 V 双振动微型小马达振动系统、8 V 振动强度和水样深度5 cm,将振动式极谱型溶氧仪传感器置于相同外界条件下50、500、1 500、5 000 mL 4种不同量的超纯水中,分别在46 s 内每2 s 读取一

次溶解氧浓度,结果如图4所示。

由图4可知,在不同水样量中检测到的溶解氧浓度有0.2 mg/L 的误差。由于水样本身在溶解氧浓度上会存在小偏差,并且JYD型溶氧仪精度为0.2 mg/L,所以可以认为水样量对振动式极谱型溶氧仪检测性能无影响。

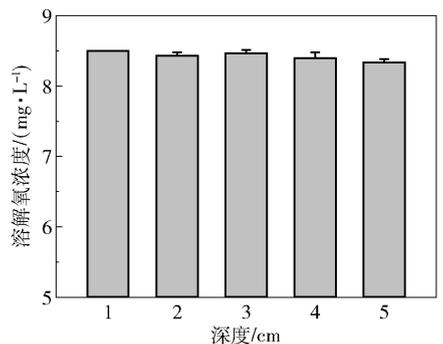


图3 不同水样深度处溶解氧浓度情况

Fig.3 Dissolved oxygen concentrations in different water samples

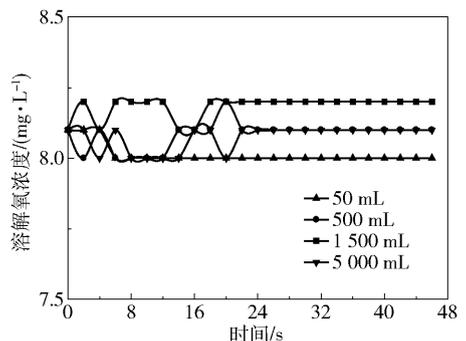


图4 不同水样量溶解氧浓度随时间变化关系曲线

Fig.4 Variation of dissolved oxygen concentration with time in different water samples

3.2 振动式极谱型溶氧仪的工作性能

3.2.1 零值误差

根据国家溶解氧测定仪检定规程^[21],重复检测3次,溶解氧浓度结果均为0,说明溶氧仪的残余电

流为 0, 符合零点误差不超过 0.1 mg/L 的国家标准^[22]。

3.2.2 响应时间

根据国家溶解氧测定仪检定规程^[21], 首先将溶氧仪放入水样检测到溶解氧浓度为 8.8 mg/L, 然后将此检测值下的溶氧仪立刻放置到新配制的无氧水中, 第 26 s 时检测溶解氧浓度下降至检测值的 10% (0.8 mg/L), 此结果符合仪器示数 10% 的时间小于 1 min 的国家溶氧仪标准^[22]。

3.2.3 溶解氧浓度示数误差

根据国家溶解氧测定仪检定规程^[21], 分别在控温 15、21、27 °C 下用振动式极谱型溶氧仪检测溶解氧浓度。21 °C 时溶解氧浓度示数误差的绝对值最大为 0.39 mg/L, 符合不超过 0.5 mg/L 的国家标准^[22], 说明本文的振动式极谱型溶氧仪溶解氧浓度示数准确。

3.2.4 温度示数值误差

根据国家溶解氧测定仪检定规程^[21], 在 15、20、30 °C 下分别用振动式极谱型溶氧仪和温度计检测温度, 30 °C 时仪器温度示数误差的绝对值最大为 0.4 °C, 符合不超过 0.5 °C 的国家标准^[22], 说明振动式极谱型溶氧仪温度补偿较好。

3.2.5 盐度补偿误差

根据国家溶解氧测定仪检定规程^[21], 在环境温度 15 °C、大气压 99.95 kPa 下, 振动式极谱型溶氧仪对于不同盐度水样的溶解氧浓度检测结果如表 2 所示, 盐度补偿误差绝对值最大为 2.02%, 基本符合国家溶氧仪标准(不超过 2%)^[22]。

表 2 溶氧仪盐度补偿示数

Table 2 Dissolved oxygen meter salinity compensation indicators

含盐量/ (g·L ⁻¹)	零盐溶解氧 浓度平均值/ (mg·L ⁻¹)	含盐溶解氧 浓度平均值/ (mg·L ⁻¹)	溶解氧浓度 参考值/ (mg·L ⁻¹)	仪器盐度 补偿误 差/%
10	9.35	8.95	8.791	1.81
20	9.40	8.45	8.282	2.02
30	9.20	7.65	7.523	1.69

3.2.6 检测范围

室温下分别向装有 50 mL 超纯水的不同小烧杯中通 0 ~ 90 min 不等时长的氮气, 通完后立即用封口膜密封烧杯并静置 10 min, 利用振动式极谱型溶氧仪检测各烧杯中的溶解氧浓度, 结果如图 5 所示。

同理, 向小烧杯中分别通入 0 ~ 60 min 不等时长的氧气, 用振动式极谱型溶氧仪检测各烧杯中的溶解氧浓度, 结果如图 6 所示。可以看出, 随着氮气通入时间的增加, 检测到的溶解氧浓度逐渐下降, 最终检测到的最低值接近于 0, 说明本文的振动式极谱型溶氧仪检测限低。随着氧气通入时间的增加, 检测到的溶解氧浓度先逐渐上升, 达到 35 mg/L 后趋于稳定, 说明本文振动式极谱型溶氧仪的最大检测限度为 35 mg/L。综上可知该振动式极谱型溶氧仪检测范围为 0 ~ 35 mg/L, 说明仪器检测范围较广, 达到了 JYD 型溶氧仪的检测范围(0 ~ 20 mg/L)。

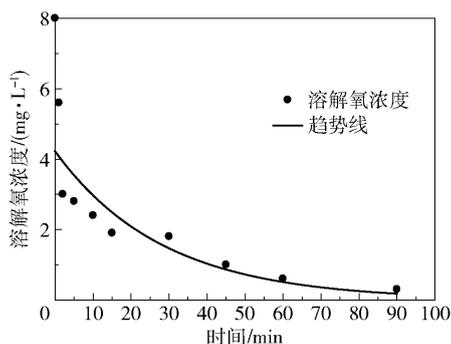


图 5 溶解氧浓度随通氮气时间变化曲线

Fig. 5 Variation in dissolved oxygen concentration with duration of nitrogen flow

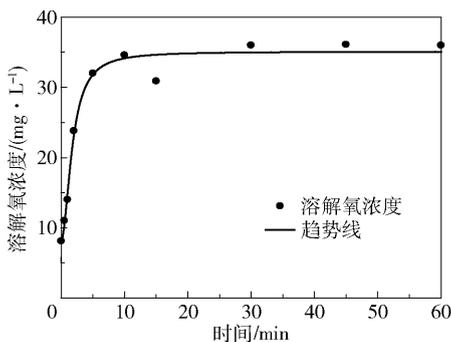


图 6 溶解氧浓度随通氧气时间变化曲线

Fig. 6 Plot of dissolved oxygen concentration curve against oxygen passage time

3.2.7 重复性与再现性

为研究振动式极谱型溶氧仪的重复性与再现性, 根据国家溶解氧测定仪检定规程^[21], 连续检测 6 次得到溶解氧浓度的标准差为 0.073 mg/L, 远小于国家标准规定的 0.15 mg/L^[22], 表明该振动式极谱型溶氧仪重复性和再现性较好。

3.2.8 连续性

为研究振动式极谱型溶氧仪的连续性, 在室温下用振动式极谱型溶氧仪连续检测超纯水溶解氧浓

度 5 h, 每 20 min 读取一次数据, 结果如图 7 所示, 5 h 连续检测溶解氧浓度的误差为 0.2 mg/L。由于在这段时间内外界环境会产生一定的变化, 溶解氧浓度出现微弱误差属正常现象, 因此可以认为该振动式极谱型溶氧仪连续性较好, 能够实现长时间的连续检测。

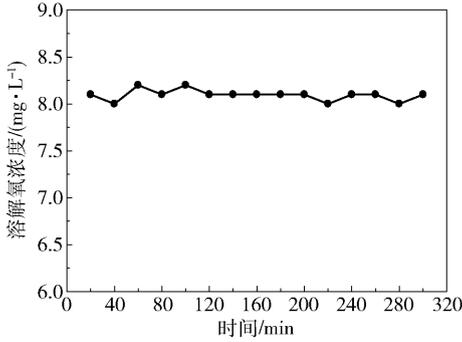


图 7 5 h 溶解氧浓度随时间变化曲线
Fig. 7 Plot of 5-hour dissolved oxygen concentration against time

3.2.9 稳定性和使用寿命

为研究振动式极谱型溶氧仪的稳定性, 连续 8 周次将振动式极谱型溶氧仪传感器放置于新配制的无氧水中检测溶解氧浓度, 即检测零点。检测的零点溶解氧浓度满足零值要求, 且 8 周次的零点溶解氧浓度标准偏差为 0.07 mg/L, 偏差较小, 表明该振动式极谱型溶氧仪检测稳定性良好。

在实验的两个月中, 振动式极谱型溶氧仪每天

平均工作 6 h, 连续工作 360 h, 仪器检测状况较稳定, 未因振动造成仪器部件损坏。且相比于原 JYD 型溶氧仪, 透氧膜的使用时间相对增加, 原 JYD 型溶氧仪在检测的半个月中透氧膜因污染阻塞被更换一次, 本文的振动式极谱型溶氧仪在检测的两个月中未出现透氧膜阻塞而被更换的情况。

4 振动式极谱型溶氧仪的检测应用对比

4.1 YSI 检测仪校准

为保证使用的美国 YSI Pro Plus 手持式检测仪检测值准确, 对其进行了 3 种不同方法的仪器校准, 结果如下: (1) 在室温 18.4 °C、100.6 kPa 大气压下, 对仪器进行零点较准, 检测溶解氧浓度为 0.09 mg/L, 结果符合零值要求; (2) 进行饱和空气水溶解氧浓度较准, 检测溶解氧浓度为 9.25 mg/L, 标准溶解氧浓度值为 9.342 mg/L^[21], 误差 0.092 mg/L, 误差较小, 符合要求; (3) 用国标法碘量法进行较准, 碘量法测量平均值为 8.7 mg/L, YSI 仪器检测值为 8.58 mg/L, 误差 0.12 mg/L, 因实验过程多个因素影响可以认为此误差较小。因此以上 3 种校准结果都表明 YSI 仪器检测结果准确。

4.2 应用对比

为研究本文振动式极谱型溶氧仪实际应用情况, 利用振动式极谱型溶氧仪和 YSI 检测仪对河水、湖水、海水等实际样品进行溶解氧浓度检测比较, 结果如表 3 所示。可以看出, 该振动式极谱型溶氧仪

表 3 振动式极谱型溶氧仪和 YSI 对实际水样的检测示数

Table 3 Vibrating polarographic oxygen analysis and YSI in the monitoring of actual water samples

水样	仪器溶解氧浓度/(mg·L ⁻¹)	仪器溶解氧浓度平均值/(mg·L ⁻¹)	仪器溶解氧浓度标准方差/(mg·L ⁻¹)	YSI 溶解氧浓度/(mg·L ⁻¹)	YSI 溶解氧浓度平均值/(mg·L ⁻¹)	YSI 溶解氧浓度标准方差/(mg·L ⁻¹)	溶解氧浓度差值/(mg·L ⁻¹)
超纯水	8.4	8.47	0.094	8.51	8.48	0.019	-0.017
	8.4			8.47			
	8.6			8.47			
自来水	8.0	8.03	0.047	8.07	8.06	0.017	-0.03
	8.0			8.08			
	8.1			8.04			
逛荡河河水	8.3	8.3	0	8.3	8.29	0.019	0.01
	8.3			8.3			
	8.3			8.26			
三元湖湖水	10.4	10.43	0.047	10.62	10.58	0.032	-0.147
	10.5			10.58			
	10.4			10.54			
黄海明珠海水	8.9	9.07	0.125	9.0	8.91	0.066	0.153
	9.1			8.9			
	9.2			8.84			

检测结果和 YSI 仪器的检测结果非常相似, 如果以 YSI 仪器的检测值为标准, 自制溶氧仪的检测误差为 0.153 mg/L, 小于 JYD 型溶氧仪检测精度。这表明该振动式极谱型溶氧仪的检测结果可靠, 可用于不同实际样品中溶解氧的检测。

5 结论

通过振动式极谱型溶氧仪在水体中稳定且有规律振动可以实现快速、准确、稳定、自动化地检测溶解氧浓度的目的。这种现场自动化检测技术将在未来具有广阔的市场潜力^[23]。此仪器在 8 V 振动强度下, 一定范围内不受水样种类、水样量和深度的影响; 仪器的零值、浓度示数、温度示数、盐度补偿误差都符合国家标准, 检测溶解氧浓度范围广, 仪器连续性、重复性、再现性及稳定性良好, 最重要的是可降低透氧膜污染, 减少透氧膜更换频率, 延长仪器使用寿命; 且相对于已存在的弥补阴极消耗氧气型设备成本低廉、取材容易、制作方便。该振动式极谱型溶氧仪未来有望广泛应用于水产养殖和环境检测等领域。

参考文献:

[1] 郑贵林, 徐沾伟. 一种新型高精度溶解氧传感器的设计[J]. 传感器与微系统, 2012, 31(2): 112-114.
ZHENG G L, XU Z W. A new design of high-precision dissolved oxygen sensor[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2012, 31(2): 112-114. (in Chinese)

[2] 赵珣. 基于荧光猝灭原理的海水溶解氧光电检测计系统设计[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006.
ZHAO X. Design of the seawater dissolved oxygen detector system based on fluorescence quenching principle [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2006. (in Chinese)

[3] 马从国, 赵德安, 王建国, 等. 基于无线传感器网络的水产养殖池塘溶解氧智能监控系统[J]. 农业工程学报, 2015, 31(7): 193-200.
MA C G, ZHAO D A, WANG J G, et al. Intelligent monitoring system for aquaculture dissolved oxygen in pond based on wireless sensor network[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(7): 193-200. (in Chinese)

[4] AĞCA N, KARANHK S, ÖDEMIŞ B. Assessment of ammonium, nitrate, phosphate, and heavy metal pollution in groundwater from Amik Plain, southern Turkey[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2014, 186(9): 5921-5934.

[5] 辛联庆. 电化学式微量溶解氧检测方法的研究[D].

北京: 北京化工大学, 2014.

XIN L Q. A study on microscale dissolved oxygen detect method [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014. (in Chinese)

[6] SHRIWASTAV A, SUDARSAN G, BOSE P, et al. A modified Winkler's method for determination of dissolved oxygen concentration in water; dependence of method accuracy on sample volume[J]. Measurement, 2017, 106: 190-195.

[7] SHEHATA N, MEEHAN K, ASHRY I, et al. Lanthanide-doped ceria nanoparticles as fluorescence-quenching probes for dissolved oxygen[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 183: 179-186.

[8] 李学胜, 周小春, 卢欣春. 基于荧光猝灭法溶解氧传感器研制中遇到的问题解析[J]. 水电与抽水蓄能, 2016, 2(1): 71-74.
LI X S, ZHOU X C, LU X C. Analysis of the problems encountered in the development of dissolved oxygen sensor based on fluorescence quenching method [J]. Hydropower and Pumped Storage, 2016, 2(1): 71-74. (in Chinese)

[9] 付华, 王枫. 基于 Clark 氧电极的瓦斯微生物传感器的研究[J]. 传感器与微系统, 2010, 29(8): 54-55, 59.
FU H, WANG F. Clark oxygen electrode based gas microbial sensor [J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2010, 29(8): 54-55, 59. (in Chinese)

[10] PARK J, CHANG J H, CHOI M, et al. Microfabricated Clark-type sensor for measuring dissolved oxygen [C] // IEEE Sensors. Atlanta, 2007: 1412-1415.

[11] WANG Q, ZHANG J M, LI S. Minreview: recent advances in the development of gaseous and dissolved oxygen sensors[J]. Instrumentation Science & Technology, 2019, 47(1): 19-50.

[12] 陈炜庆. 覆膜电极溶解氧测定仪示值误差的探讨[J]. 中国测试技术, 2006, 32(5): 72-73, 76.
CHEN W Q. Discussing about indication error of film electrode dissolved oxygen meter[J]. China Measurement Technology, 2006, 32(5): 72-73, 76. (in Chinese)

[13] 刘庆, 邹应全, 行鸿彦. 基于 MSP430 单片机的溶解氧测量仪[J]. 仪表技术与传感器, 2009, 38(9): 33-35.
LIU Q, ZOU Y Q, XING H Y. Measuring instrument of dissolved oxygen based on MSP430[J]. Instrument Technique and Sensor, 2009, 38(9): 33-35. (in Chinese)

[14] 刘翔宇, 秦宏鹏, 陈娟. 微量 Clark 型溶解氧传感器透氧膜的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019, 46(1): 98-103.
LIU X Y, QIN H P, CHEN J. Study on oxygen-permeable membranes in a micro-Clark type dissolved oxygen sensor [J]. Journal of Beijing University of Chemical

- Technology (Natural Science), 2019, 46(1): 98-103. (in Chinese)
- [15] 张广辉, 邵惠鹤. 溶氧传感器的温度特性研究及其补偿[J]. 传感技术学报, 2006, 19(2): 323-327. ZHANG G H, SHAO H H. Temperature dependence and compensation for the dissolved oxygen probe[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2006, 19(2): 323-327. (in Chinese)
- [16] 邱发强. 溶解氧检测及传感技术的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012. QIU F Q. Study of detecting dissolved oxygen and sensing technology[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012. (in Chinese)
- [17] 吕斌, 雷卓, 刘杰, 等. 基于 PIC18F2520 的极谱式溶解氧传感器设计[J]. 山东科学, 2012, 25(4): 73-77. LV B, LEI Z, LIU J, et al. Design of a PIC18F2520 based polarographic dissolved oxygen sensor [J]. Shandong Science, 2012, 25(4): 73-77. (in Chinese)
- [18] 赵子仪. 面向海洋环境的溶解氧检测系统及有效性审核模型研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015. ZHAO Z Y. Dissolved oxygen detection system for the marine environment and its research on effectiveness auditing model[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2015. (in Chinese)
- [19] 王永, 司炜, 孙德敏, 等. 膜式溶氧电极在线测量数学模型的建立与应用[J]. 自动化仪表, 2003, 24(4): 8-11. WANG Y, SI W, SUN D M, et al. The establishment and application of mathematical model of membrane dissolved oxygen electrode on-line measurement [J]. Process Automation Instrumentation, 2003, 24(4): 8-11. (in Chinese)
- [20] 张维维, 孙延玉. 极谱法溶解氧传感器输出稳定性研究[J]. 传感器与微系统, 2017, 36(4): 39-41. ZHANG W W, SUN Y Y. Research on stability of polarographic dissolved oxygen sensor[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2017, 36(4): 39-41. (in Chinese)
- [21] 林桢. JJG291—2018《溶解氧测定仪检定规程》解读[J]. 中国计量, 2018(12): 124-125. LIN Z. JJG291—2018 interpretation of 《Verification Regulations for Dissolved Oxygen Analyzer》[J]. China Metrology, 2018(12): 124-125. (in Chinese)
- [22] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 溶解氧测定仪检定规程: JJG 291—2018 [S]. 2018. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Verification regulation of dissolved oxygen meters: JJG 291—2018[S]. 2018. (in Chinese)
- [23] ESPADA-BELLIDO E, BI Z S, SALAÜN P, et al. Determination of iodide and total iodine in estuarine waters by cathodic stripping voltammetry using a vibrating silver amalgam microwire electrode[J]. Talanta, 2017, 174: 165-170.

Use of vibration to improve a polarographic oxygen apparatus

LIANG Yan^{1,2} PAN DaWei^{1,2,3*}

(1. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049; 3. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Abstract: Based on the polarographic theory of the determination of dissolved oxygen, an accurate, rapid, stable and highly automated vibrating polarographic dissolved oxygen apparatus has been designed. By using a 0-12 V double vibration miniature pony as the vibration system, the oxygen sensor was driven to vibrate in the water to compensate for the oxygen consumed at the cathode over time. The effects of varying the vibration intensity, salinity of water samples and other factors on the efficacy of the measurements using the vibrating polarographic dissolved oxygen apparatus were investigated. The results were also compared with those obtained using a YSI detector. The experimental results showed that the performance of our vibrating polarographic dissolved oxygen apparatus meets the national standards for dissolved oxygen measurements, so that it might be successfully applied in the measurement of dissolved oxygen in actual water samples.

Key words: vibrating; polarographic type; dissolved oxygen; working performance; salinity

(责任编辑:吴万玲)