

水中溶氧檢測方法－電極法

中華民國 101 年 1 月 2 日環署檢字第 1010000416 號公告
自中華民國 101 年 2 月 15 日生效
NIEA W455.52C

一、方法概要

溶氧電極法係利用選擇性薄膜讓水中之溶解氧通過，使其與液體、離子及其他干擾物質隔離，透過薄膜之分子態氧於電極陰極端還原。由於在穩定狀態下產生之電流強度正比於溶氧濃度，故由電流值可換算為水中溶解氧之濃度。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水水質、飲用水水源水質、地面水體、地下水、放流水及廢（污）水中溶氧檢測，若使用於海水或含鹽度較高的水體測定時，應進行鹽度校正。

三、干擾

- (一) 電極若經常測量含硫化物、二氧化硫或氯的水樣時，會影響電流而造成干擾，此時應經常維護並校正電極，以減少此種干擾。
- (二) 電極薄膜的滲透性受溫度之影響甚大，故必須執行溫度補償。
- (三) 當以溶氧電極測定高氯離子強度水樣之溶氧時，需考慮鹽析效應對於電極靈敏度之影響，故必須進行鹽度補償。
- (四) 定溫下，水中飽和溶氧正比於氧分壓，大氣壓力降低時，飽和溶氧必隨之減少，故必須進行大氣壓力之校正。

四、設備及材料

(一) 溶氧測定儀主機

1. 溶氧以 mg/L 表示時，需可讀至 0.01 mg/L，以 % 表示時，需可讀至 0.1%。
2. 具溫度補償功能，溫度可讀至 0.1°C。
3. 具鹽度補償功能。
4. 具大氣壓力（部分儀器以高度表示）補償功能。

(二) 電極

1. 測定電極：電流式（Galvanic type）或極譜式

(Polarographic type)。

2. 溫度補償探棒：熱電阻、熱電偶或其它電子式溫度探棒，用以測量溶液溫度以補償因溫度不同而產生的靈敏度變化，其誤差應在 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 以內，且須每 3 個月校正一次（同工作溫度計之校正方式）。

(三) 溫度計：刻度 0.1°C ，校正溫度探棒用。

(四) 電極攪拌頭或電磁攪拌器（附磁石）。

(五) 氣壓計：測定採樣地點水樣溶氧值時使用。

(六) BOD 瓶。

(七) 天平：可精秤至 0.1 mg 。

五、試劑

(一) 飽和溶氧試劑水：經曝氣 1 小時以上之試劑水。

(二) 零溶氧溶液 (Zero DO calibration solution)：將 1 g 試藥級亞硫酸鈉與 1 mg 試藥級氯化亞鈷溶於 1 L 試劑水中，於使用前配製；亦可依儀器廠商建議方式配製，或使用市售附證明文件之零溶氧溶液。

六、採樣及保存

於現場測定溶氧時，可將電極置入水體之適當深度中直接測定，如無法將電極置入水中時，應在避免對水體產生攪動及產生曝氣之狀況下，以 BOD 瓶直接採集樣品或以其它適當採樣容器採集樣品後將樣品緩慢置入於 BOD 瓶中，並於現場立刻分析；若非現場測定，依各相關檢測方法之規定執行。

七、步驟

(一) 使用前之儀器檢查

1. 開機：依儀器使用說明書之規定暖機。
2. 待溶氧及溫度讀值正常時，進行電極檢查，檢視重點包括：
 - (1) 電極內是否有氣泡。
 - (2) 電極薄膜是否污損或因氧化而嚴重變黑。
 - (3) 電極薄膜表面是否有氣泡。
 - (4) 電極薄膜表面是否光滑且無皺痕。

(5) 電極是否破損。

3. 電極檢查或測試結果異常時，應立即依儀器操作手冊提供之方法進行必要維護，如更換電解液及薄膜。

(二) 溶氧測定儀校正

1. 滿點校正：依儀器使用說明書之規定使用飽和水蒸氣空氣（採用含水海綿置於校正腔內）或曝氣飽和水校正。
 - (1) 使用飽和水蒸氣空氣進行校正時，應將電極置入含飽和水蒸氣之校正腔內，依操作手冊之校正步驟執行。
 - (2) 以曝氣飽和水校正時，先以碘定量法測定曝氣飽和水之溶氧，在避免曝氣之情況下將水樣裝入 BOD 瓶中，將電極插入，使用電極攪拌頭或電磁攪拌器適度攪拌，俟讀值穩定後，依操作手冊之校正步驟執行。
2. 校正時需記錄量測溫度、校正值及 % 飽和度，如儀器可顯示校正參數時，應記錄該參數值。

(三) 溶氧測定

1. 依儀器使用說明書執行溫度、鹽度及大氣壓力補償，並記錄其溫度、鹽度及大氣壓力值於採樣紀錄上。
2. 樣品測定
 - (1) 直接置入水體中測定：於現場測定溶氧時，可將電極置入水體之適當深度中直接測定，此時需藉水流自身或電極攪動方式維持穩定之適當相對速度（建議值約 0.3 公尺/秒，視現場實際狀況自訂）。
 - (2) 使用 BOD 瓶測定：如無法將電極置入水中時，應在避免對水體產生攪動及產生曝氣之狀況下採集樣品並插入電極，使用電極攪拌頭或電磁攪拌器適度攪拌，俟讀值穩定後，依操作手冊之測定步驟執行。
 - (3) 於讀值穩定時記錄樣品溫度、測定值及 % 飽和度。

八、結果處理

直接讀取溶氧值及溫度並記錄之，若測定具有深度差之水體，如河川、湖泊或水庫等，應一併紀錄採樣深度。

九、品質管制

(一) 零點確認(校正): 依使用電極種類及儀器使用說明書之步驟，採用零溶氧溶液進行零點確認或校正。可歸零式電極每週應執行零點校正;不可歸零式電極每月應執行零點確認，其讀值應小於 0.1 mg/L。

(二) 使用飽和水蒸氣空氣進行校正之溶氧測定儀，每月應以經碘定量法測定溶氧之飽和曝氣水確認，其誤差應小於 0.2 mg/L。

十、精密度與準確度

某市售溶氧測定儀之溶氧測值精密度為 ± 0.05 mg/L，準確度為 ± 0.2 mg/L。

某實驗室執行溶氧滴定法及電極法相關性測定結果表

水體	時間	數據相關性	測定 樣品數
水庫	97年第三季	滴定法 = $1.0014 \times$ 電極法 - 0.0201 $R^2 = 0.9992$	177
河川	97年1月	滴定法 = $0.9982 \times$ 電極法 - 0.0726 $R^2 = 0.9965$	301
海域	97年第一季	滴定法 = $0.9964 \times$ 電極法 + 0.0476 $R^2 = 0.9744$	104

十一、參考文獻

American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., Method 4500-O A, B, C, and G, pp. 4-136~4-143, Washington, D.C., USA, 2005.