doi:10.3969/j.issn.1003-2029.2025.06.005

基于光学传感器的海水溶解氧现场采样测定方法研究

魏进燕[1,2]，郑旻辉[1,2,3,4]，许 欣[5]，沈小涵[1,2]

（1. 自然资源部海洋生态系统动力学重点实验室，浙江 杭州 310012；2. 自然资源部海洋智能观测技术创新中心，浙江 杭州 310012；3. 自然资源部第二海洋研究所 卫星海洋环境监测预警全国重点实验室，浙江 杭州 310012；4. 江苏深远海洋信息技术与装备创新中心，江苏 常州 213001；5. 自然资源部南海调查中心，广东 广州 510300）

摘 要：针对当前溶解氧传感器在海上现场采样测定中缺乏技术规程的现状，本文以 Aanderaa 4831 型光学溶解氧传感器为实验对象，系统分析了测量瓶特性对传感器测量结果的影响，探索了适用于海上现场操作的快速校准方法，建立了完整的现场采样测定方法并进行了海上现场应用。研究结果表明：测量瓶的容积与材质对于测定结果无显著影响，但是气密性会影响测定数据的稳定性；相比于亚硫酸钠溶液调节法，氮气调节法更适合用于海上现场快速校准，采用 6 个校准点即可满足校准需求，传感器 30 天内无需重复校准；传感器法测定结果与碘量法较为一致，实验室验证精密度和准确度分别为 0.178%和 2.605%，南海 16 个站位实测结果与碘量法测定结果平均偏差为 5.297 μmol/L，传感器测定较碘量法可节约近 2/3 的耗水量。本文建立了基于光学传感器的海水溶解氧现场采样测定方法并进行了海上现场应用，为提高海洋现场调查效率和溶解氧传感器的标准化应用提供了技术支撑。

关键词：海水溶解氧；光学溶解氧传感器；采样测定；测量瓶

中图分类号：X853 **文献标识码：**A **文章编号：**1003-2029（2025）06-0046-10

溶解氧是海洋生物地球化学的核心监测参数之一[1]，其含量测定方法主要包括碘量法和传感器法，其中传感器法分为 Clark 电极法和荧光猝灭法[2]。相较于碘量法和 Clark 电极法，基于荧光猝灭原理的光学溶解氧传感器法具有长期稳定性、不消耗水体中溶解氧的显著优势[3]。光学溶解氧传感器现已应用于锚定浮潜标、剖面浮标、水下滑翔机等观测平台，伴随着多元原位校准算法得以提升原位观测数据的可靠性[4-8]，使得其在低氧海区估测[9]、海气交换通量[10]、海底边界层溶解氧含量观测[11]等领域的原位观测研究中发挥着重要作用。然而原位观测并不能覆盖所有场景，采样分析仍然是当前海洋调查的重要方式，特别是近岸、边缘海、特殊生态系统（如冷泉、热液）等原位观测平台难以到达的特殊区域，同时采样分析能够为原位传感器提供关键的数据验证。

当前船舶现场调查中采集的海水仍然采用传统的碘量法进行溶解氧测定。该方法基于化学反应和滴定操作，严重依赖于人为实验操作[12]，且对于海水样品的消耗量较大。当前对碘量法的改进主要集中在简化滴定操作，降低人工测定带来的误差。2004 年，SAKAI T 等[13]用新设计的 16 通进样阀组装了一个五通道流量系统，实现了溶解氧浓度的自动在线检测；2010 年，HORSTKOTTE B 等[14]提出了

收稿日期：2025-06-05

基金项目：浙江省“尖兵”研发攻关计划资助项目（2024C03035，2022C03044）

作者简介：魏进燕（2000—），女，硕士研究生，主要从事海洋生态环境监测技术研究。E-mail：weijinyan1021@163.com

通信作者：郑旻辉（1984—），男，博士，正高级工程师，主要从事海洋生物化学原位观测技术研究。E-mail：zhengmh@sio.org.cn

一种基于多注射器流动注射分析的多功能分析仪，实现了碘量法操作的自动化。但这些改进方法因存在局限性仍然无法从根源上解决碘量法复杂操作的问题，在一定程度上限制了其应用。随着光学溶解氧传感器技术的进步，如何利用传感器快速准确测定海水溶解氧得到了越来越多科学家的关注。当前的研究主要集中于通过集成温度–盐度校正模型及原位漂移校准技术，提高传感器的测量精度，并将传感器集成于移动平台进行原位观测。但目前仍缺乏系统成熟的、专为船载平台样品快速测定的解决方案，具体的技术难点在于测定过程使用何种测量装置、采用何种测定流程、如何确保传感器的数据准确性等方面，亟待开展专门的研究工作。

本文以 Aanderaa 4831 型光学溶解氧传感器为实验对象，旨在通过大量实验室模拟实验，分析测量装置各因素对传感器测值的影响，探讨多种校准方式的校准效果差异，分析样品测定和数据处理流程对测定结果的影响，构建一套适用于海上现场操作的基于光学溶解氧传感器的现场采样测定方法，为海洋调查中海水溶解氧数据的高效获取提供技术支撑。

1　材料与方法

1.1　仪器与试剂

主要仪器：Aanderaa 4831 型溶解氧传感器、显示和储存装置（电脑）、15 L 实验室用水桶、鼓气泵、190 mL 测量瓶、200 mL 测量瓶、2 500 mL 校准瓶、样品瓶、碘量瓶、移液枪等。

主要试剂：氯化锰、碱性碘化钾、硫代硫酸钠、碘酸钾、3∶1 硫酸、淀粉指示剂、无水亚硫酸钠、六水合氯化钴、高纯氮、自来水、天然海水。自来水使用前预先经过 24 h 静置处理。

亚硫酸钠溶液：用 10.0 g 无水亚硫酸钠（Na_2SO_3）在 150 mL 蒸馏水中配制。

1.2　实验设计

本文实验全程在实验室内进行，针对海上现场测定时可能面临的场景设置相似条件进行模拟实验，实验装置如图 1 所示。在 15 L 实验室用水桶中装载天然海水，使用盐度传感器测定天然海水盐度为 20.5‰，通过氮气瓶和鼓气泵调节桶内水体的溶解氧浓度，用以模拟装载不同溶解氧含量的海水采样瓶。通过取样管从水桶中采集水样，传感器置于测量瓶内，实验过程中的传感器数据通过电脑全程存储并实时显示，获取实验数据后对数据进行后期盐度补偿。

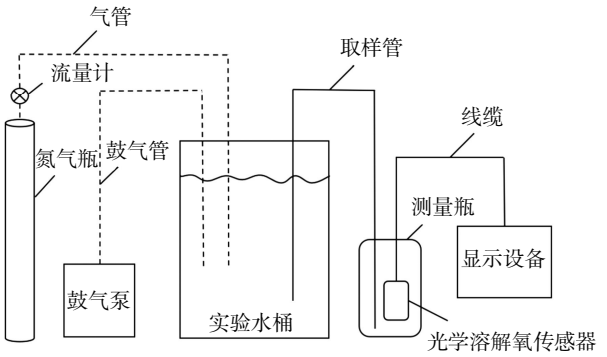


图 1　实验装置示意图

根据测定方法所涉及的测量装置、校准方式、测量流程等方面的具体研究需求，采用如下实验方案。

1.2.1　测量瓶影响因素分析

（1）容积影响：使用容器容积为 250 mL、500 mL、2 000 mL 的玻璃瓶，将传感器以居中、贴壁（传感器光学膜距离容器壁约 5 mm）方式放入容器中，模拟传感器在不同容积测量瓶的使用场景。待传感器输出数据稳定后记录数据，重复测定 3 组实验。

（2）材质影响：使用容积同为 250 mL 的玻璃、不锈钢和塑料材质的容器，将传感器以居中、贴壁（传感器光学膜距离容器壁约 5 mm）方式放入容器中，模拟传感器在不同材质测量瓶的使用场景。待传感器输出数据稳定后记录数据，重复测定 3 组实验。

（3）气密性影响：使用容积为 250 mL 的玻璃材质容器，分别采用完全敞开、半敞开及完全密闭三种密闭方式进行实验。设置容器内水体溶解氧浓度与外界大气浓度相近和相异两种条件，用以模拟水样中溶解氧高饱和度和低饱和度的场景。相异条件实验开始前，预先使用氮气调低容器中水样的溶解氧浓度。每隔 5 min 记录一次数据，重复测定 3组实验。

1.2.2 不同校准方式的校准效果分析

本文校准研究全程在实验室中进行，校准装置如图 2 所示。在 2 500 mL 校准瓶内装载静置 24 h 的自来水，通过氮气瓶和鼓气泵调节校准瓶内水体溶解氧的浓度。光学溶解氧传感器全程放置在校准瓶内记录水体溶解氧的浓度，同时通过取样管采集水样至样品瓶内，以便使用碘量法测量水体溶解氧浓度。

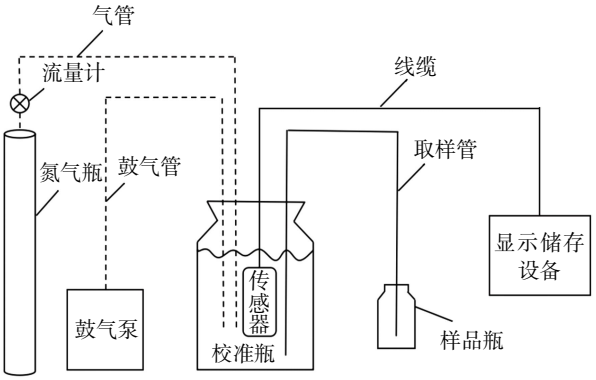


图 2 校准装置示意图

(1) 校准梯度点高效调节方式

氮气调节方式：向校准瓶中分次鼓入流速为 5 L/min 的高纯氮气，时间分别为 20 s、40 s、60 s，以降低瓶中溶解氧浓度，待传感器输出数据稳定后，记录每次鼓气结束后溶解氧传感器的稳定值和达到稳定状态所需时间。

亚硫酸钠调节方式：向校准瓶中分次加入 1 mL、2 mL、3 mL 亚硫酸钠溶液以降低瓶中溶解氧浓度，待传感器输出数据稳定后，记录每次鼓气结束后溶解氧传感器的稳定值和达到稳定状态所需时间，若数据不稳定，则记录溶解氧浓度范围。

(2) 校准点和校准频次

校准点：使用 2 500 mL 玻璃瓶作为校准瓶，将溶解氧传感器放置在装有静置 24 h 自来水的校准瓶中，调节水体溶解氧饱和度范围为 0~100%，分别设置 2、4、6、8、10 个校准点，使用传感器和碘量法对每个校准点对应的水样进行测定。将上述使用传感器和碘量法获得的传感器数值和碘量法基准值绘制校准曲线，建立线性回归方程（式(1)），重复测定 2 组实验。对比分析不同校准点获取的校准曲线间校准效果差异。

$$[O_2] = a \cdot [O_2]' + b \tag{1}$$

式中，$[O_2]$为溶解氧碘量法基准值，μmol/L；$[O_2]'$为溶解氧传感器测值，μmol/L；a、b 为校准系数。

校准频次：按照上述操作步骤，建立初始校准曲线，分别在 1 天、15 天和 30 天时间间隔下对当日的传感器测值进行校准，对比分析不同时间间隔下校准值的前后差异。

2 结果与讨论

2.1 测量瓶特性对测量结果的影响分析

作为海水样品现场测定所使用的容器，测量瓶与传感器密切接触，探究其容积、材质、气密性等特性对传感器溶解氧测量结果的影响至关重要。

2.1.1 容器容积及传感器位置影响分析

3 种不同容积测量瓶的测定结果如表 1 所示。从表 1 中数据可知，不论传感器位置是居中还是贴壁，数据的标准偏差均小于 1 μmol/L，说明容器壁对光学溶解氧传感器的测量光路不会造成影响，容器容积对传感器测定结果没有显著影响。这一结果表明，在实际操作中可使用能容纳传感器的最小容器，从而达到减少样品消耗量的目的。

表 1 测量瓶容积及传感器位置对测定结果的影响

序号	传感器测值/(μmol·L⁻¹)						标准偏差
	居中			贴壁			
	容积 250 mL	容积 500 mL	容积 2 000 mL	容积 250 mL	容积 500 mL	容积 2 000 mL	
1	266.471	266.878	267.256	267.145	267.234	267.121	0.300
2	266.423	267.523	267.614	266.542	266.562	267.767	0.623
3	266.764	266.756	267.287	265.446	267.034	267.175	0.671

2.1.2 容器材质及传感器位置影响分析

使用 3 种不同材质的容器测得的实验结果如表 2 所示。实验结果表明，不论传感器位置居中还是贴壁，3 种材质容器测得数据的标准偏差均小于

表 2　测量瓶材质及传感器位置对测定结果的影响

序号	传感器测值/(μmol·L⁻¹)						标准偏差
	居中			贴壁			
	玻璃材质	不锈钢材质	塑料材质	玻璃材质	不锈钢材质	塑料材质	
1	249.173	249.395	249.665	249.356	248.891	249.411	0.261
2	249.244	249.513	249.576	248.867	249.063	248.231	0.495
3	249.264	249.477	249.333	249.193	249.159	249.374	0.119

1 μmol/L，说明容器不同材质对传感器测定结果没有显著影响，玻璃、不锈钢、塑料等常见材质的容器均可适用于溶解氧测定。

2.1.3　容器气密性影响分析

本组实验时由传感器测得的外界大气氧浓度为 239.062 μmol/L，不同密闭方式的测定结果如表 3 和表 4 所示。结果表明，当水体溶解氧浓度与外界大气接近时，随着测定时间的增长，不同密闭效果水样的溶解氧浓度基本稳定；而当水体溶解氧浓度显著低于外界大气氧浓度时，不同密闭情况的结果有所不同。测量瓶完全敞开或留有缝隙时，随着放置时间的增加，水样中的溶解氧浓度呈现逐步上升的趋势，水样标准偏差均大于 1 μmol/L；测量瓶在完全密闭情况下，水样中溶解氧浓度基本稳定。由此说明测量瓶的气密性会对测定结果造成显著影响。在实际测量中，绝大部分水体溶解氧浓度与大气氧浓度都存在差异，因此为了避免测定过程中大气中氧气的影响，测定时需要确保测量瓶具有良好的气密性。

表 3　水体浓度与外界大气接近时容器的气密性影响

序号	持续时长/min	完全敞开/(μmol·L⁻¹)	留缝隙/(μmol·L⁻¹)	完全密闭/(μmol·L⁻¹)
1	5	239.378	238.197	239.248
2	10	240.184	238.467	239.176
3	15	239.737	238.558	239.431
标准偏差		0.404	0.188	0.131

表 4　水体浓度与外界大气存在明显差异时容器的气密性影响

序号	持续时长/min	完全敞开/(μmol·L⁻¹)	留缝隙/(μmol·L⁻¹)	完全密闭/(μmol·L⁻¹)
1	5	166.741	166.377	165.928
2	10	169.108	167.68	166.284
3	15	171.518	169.576	166.452
标准偏差		2.389	1.609	0.268

2.2　适用于海上现场操作的快速校准方法构建

由于传感器在贮存和使用过程中可能会发生“贮存漂移”和“测量漂移”，这会导致测量数据出现偏差[15]。目前对于溶解氧传感器校准方法已有实验室校准方法[16]和原位校准方法[17]，但对于海上航次现场，为了保证现场传感器输出数据的准确性和可靠性，还需要一种适用于现场的快速校准方法。本文从溶解氧浓度调节方式和校准点数两个方面进行了对比分析，同时对不同时长下校准曲线的有效性进行了分析。

2.2.1　溶解氧浓度调节方式对比分析

传感器校准需要营造多个浓度梯度点，调节溶解氧浓度梯度后能否快速达到稳定状态，是衡量校准方法校准效率的关键。表 5 和表 6 列出了通入氮气和加入亚硫酸钠溶液后数据达到稳定时所需时间和稳定浓度（范围）。“—”符号表示在该组实验中，所获数据在 30 min 内始终未达到稳定状态。表中稳定浓度范围取值为测定时间最后 500 s 内传感器测定值范围。由表中结果可知，通入不同时长的氮气调节水体溶解氧浓度均能达到稳定状态，其达到稳定状态所需时间分别为 162 s、289 s、453 s。而加入 1 mL 亚硫酸钠溶液时，水体溶解氧浓度达到稳定状态所需时间为 1 407 s，持续加入 1 mL、2 mL 亚硫酸钠溶液，水体溶解氧浓度在 30 min 内均未能达到稳定。采用加入亚硫酸钠溶液的方法调节水体溶解氧，很难在短时间内达到稳定，因此调节溶解氧浓度梯度宜采用氮气调节法。

2.2.2　传感器校准曲线的校准点数对比分析

海上现场采样操作时，快速准确地对传感器进行校准是提高测定效率的关键。本文按照实验步骤

表 5　分次鼓入氮气后达到稳定耗时情况

通入氮气时长/s	达到稳定状态耗时/s	稳定浓度/(μmol·L⁻¹)
初始值	—	283.227
30	162	239.306
60	289	147.016
90	453	89.428

表 6 持续加入亚硫酸钠溶液后达到稳定耗时情况

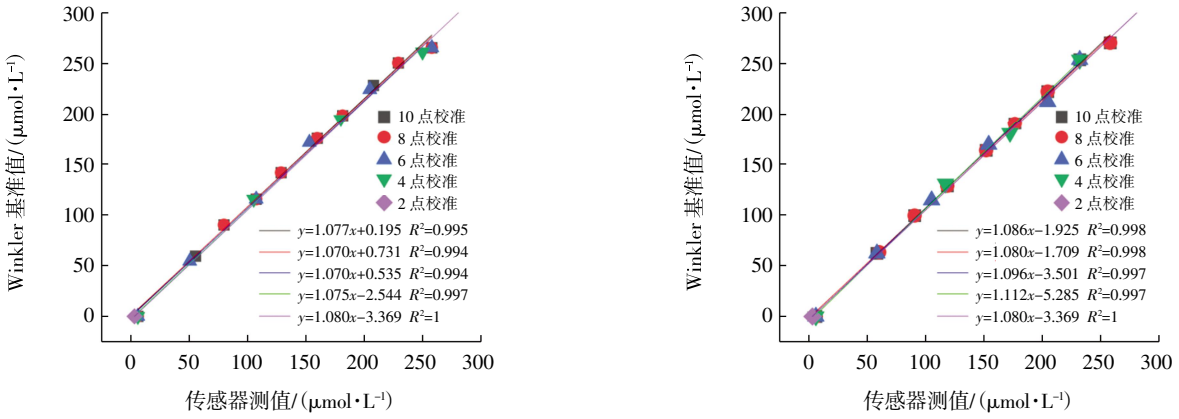
累计加入量/mL	达到稳定状态耗时/s	稳定浓度（范围）/(μmol·L⁻¹)
初始值	—	279.913
1	1 407	241.288
2	—	146.03~150.756
3	—	86.193~89.263

获取了 10 条校准曲线，将每条校准曲线对应的校准公式用于修正同一组传感器测定值得到传感器校准值，计算传感器校准值与碘量法测定值的偏差，结果如表 7 所示。如图 3 所示，2 组实验的校准曲线均表现出良好的线性关系，其相关系数 R^2 均大于 0.99，表明传感器测值与 Winkler 基准值具有高度一致性。为评估不同校准点数的校准效果，通过分析校准值与碘量法测值的偏差可以看出，第一组实验的平均偏差范围为 8.592~12.518 μmol/L，其中 10 点校准的平均偏差最大，2 点校准的平均偏差最小。第二组实验的平均偏差范围为 9.405~12.158 μmol/L，其中 4 点校准的平均偏差最大，2 点校准平均偏差最小。两组实验的平均偏差无明显区别。在实际海上调查操作时，校准点数过多会导致测量操作复杂化，校准点数过少可能会导致随机性误差。因此，基于操作简便性和减少随机性考虑，建议在海上实际操作时采用 6 个校准点构建校准曲线。

表 7 两组实验不同校准曲线的偏差对比

单位：μmol/L

碘量法	第一组偏差					第二组偏差				
	10 点校准	8 点校准	6 点校准	4 点校准	2 点校准	10 点校准	8 点校准	6 点校准	4 点校准	2 点校准
213.750	12.278	11.347	11.129	9.121	9.530	9.949	11.004	12.567	13.928	9.343
176.250	15.113	14.406	14.028	12.020	12.267	12.815	13.741	14.789	15.668	12.080
153.125	14.005	13.456	12.965	10.957	11.092	11.730	12.566	13.254	13.795	10.905
138.125	18.908	18.425	17.887	15.879	15.967	16.643	17.441	17.979	18.379	15.780
113.750	11.310	11.034	10.348	8.340	8.280	9.074	9.754	9.817	9.772	8.093
104.063	3.496	3.334	2.567	0.142	0.417	1.276	1.891	1.694	1.405	0.230
平均偏差	12.518	12.000	11.457	9.410	8.592	10.248	11.066	11.683	12.158	9.405



(a) 第一组　　(b) 第二组

图 3 不同校准点数的校准曲线对比

2.2.3 校准曲线的有效时长评估

为确保传感器在长时间使用时输出数据的准确性、可靠性和一致性，需对校准曲线的有效时长进行系统评估。本文基于初始构建的校准曲线进行分析，如图 4 所示，传感器测定值和碘量法基准值表现出良好的线性相关性，其相关系数 R^2 大于 0.99，表明该校准曲线可用于传感器的数据修正。将该校准曲线的校准公式用于修正 1 天、15 天和 30 天当日的传感器测定值，得到的校准结果如表 8 所示。分析表 8 中结果可知，1 天间隔下的校准值平均偏差为 5.611 μmol/L，15 天间隔下的校准值平均偏差为 4.320 μmol/L，30 天间隔下的校准值平均偏差为 4.543 μmol/L。经统计学分析，各时间间隔下的校准值平均偏差无显著差异（$p > 0.05$），表明该校准曲线在 30 天内保持稳定，无需对传感器进行重复校准。

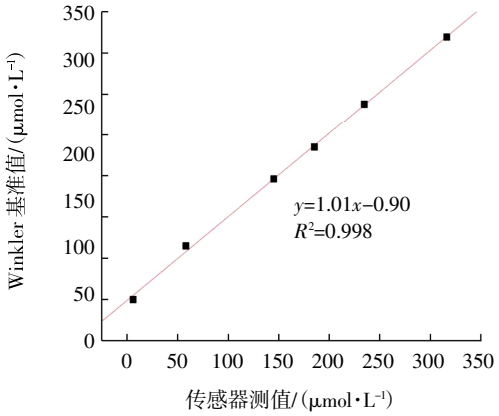


图 4　传感器初始校准曲线

表 8　不同时间间隔下的传感器校准值和偏差对比

传感器校准结果/(μmol·L⁻¹)			偏差/(μmol·L⁻¹)		
1 天校准值	15 天校准值	30 天校准值	1 天校准值	15 天校准值	30 天校准值
236.242	238.145	248.274	7.938	8.363	4.922
189.749	184.253	198.614	6.993	5.929	10.708
141.755	136.652	148.256	4.396	6.010	1.470
94.908	96.377	98.470	2.803	6.589	0.473
46.474	50.772	49.536	5.865	5.869	4.970
5.673	6.838	5.120	5.673	6.838	5.120

2.3　基于光学溶解氧传感器的现场采样测定方法建立与评估

2.3.1　现场采样测定方法流程确立

根据前文研究，本文建立了完整的海上现场采样测定方法，具体流程如图 5。现场采样测定方法主要包括以下四步。

（1）传感器校准：使用氮气和鼓气泵调节校准瓶中静置的自来水溶解氧浓度，在校准瓶中分别制得 6 个饱和度范围在 0~100%的浓度梯度点，每个浓度梯度点使用碘量法和传感器测定，将获取的碘量法基准值和传感器测定值绘制校准曲线，建立线性回归方程（式(1)）。

（2）溶解氧水样测定：将传感器放入测量瓶中，提前开启传感器和显示储存设备，保持工作状态并全程记录数据。向测量瓶中注入水样，盖紧瓶塞后持续观察传感器输出数据，待传感器输出数值稳定后记录水样的温度和传感器测值。

（3）盐度补偿：根据测量所得温度和现场测定的盐度对水样传感器测值进行盐度补偿，得到传感器补偿值。

（4）传感器数据修正：将获取的校准公式用于修正传感器补偿值，获取传感器校准值。

2.3.2　传感器测定与碘量法测定的精密度和准确度对比分析

本文按照现场测定方法流程，在实验室内采集了 8 个浓度不同的海水样品，分别采用碘量法和测量瓶采样测定对海水样品进行了 3 次平行测定。

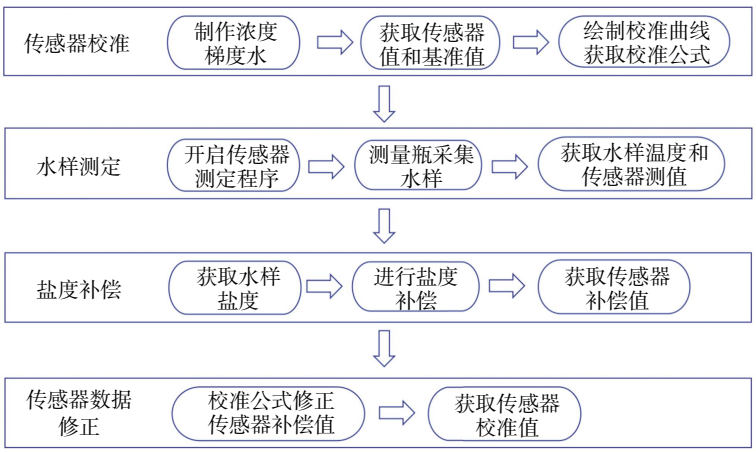


图 5　现场采样测定方法流程示意

精密度代表三次平行测定结果的相对标准偏差（Relative Standard Deviation，RSD），相对标准偏差越小，表示传感器的测量重复性越高。由表 9 可知，测量瓶测定方法的 RSD 范围在 0.039%~0.547%，平均值为 0.178%，表明传感器在测定时信号波动较小，测量重复性较高。因此在实际测量时，单次测定即可满足数据可靠性要求，无需对样品进行重复测定。准确度代表样品传感器测值与碘量法测值的相对误差（Relative Error，RE），相对误差越小，说明分析结果的准确度越高。测量瓶直接测量的

RE 范围为 1.394%~3.348%，平均 RE 为 2.605%。总体上测量瓶采样测定的平均相对误差低于 3%，表明传感器测定结果具有较高的准确度，能够满足实际应用需求。

表 9 传感器测值与碘量法测值的精密度和准确度对比

样品号	碘量法值/(μmol·L⁻¹)	测量瓶采样测定					
		传感器测定校准值/(μmol·L⁻¹)			传感器测定平均值/(μmol·L⁻¹)	RSD 值/%	RE 值/%
1	290.313	281.797	281.602	281.602	281.67	0.039	2.978
2	263.125	255.083	255.180	255.461	255.24	0.075	2.996
3	227.813	221.801	221.705	221.029	221.51	0.197	2.766
4	213.750	206.754	206.754	206.272	206.59	0.141	3.348
5	197.500	191.997	192.093	191.804	191.96	0.086	2.803
6	170.938	166.532	166.918	166.725	166.73	0.140	2.464
7	137.813	136.438	135.474	135.763	135.89	0.574	1.394
8	86.250	88.018	87.921	88.211	88.05	0.171	2.087

2.3.3 传感器测定与碘量法测定的耗水量对比分析

在深海调查或极地调查等特殊环境下，珍稀海水样品的获取较为困难，因此测量时降低样品的消耗量至关重要。本文依据海洋调查规范要求，分别采用传感器法和碘量法测定同一浓度水样，记录两种测定方法在采集和测定水样过程中的样品消耗量，重复 3 组实验。

根据前文对测量瓶特性的研究，以挪威 Aanderaa 4831 型溶解氧光学传感器为例，采用 190 mL 透明塑料材质的测量瓶采集实验室内 3 个海水样品，用传感器对海水水样进行测定，同时使用 137 mL 样品瓶对水样进行采集。测量瓶和碘量瓶耗水量的结果如表 10 所示。其中测量瓶采样测定的耗水量包括两次淌洗所耗水量和单次测定测量瓶采集水样量，碘量法测定的耗水量包括两次淌洗耗水量和三次平行测定碘量瓶采集水样量。表中数据显示，测量瓶采样测定单个样品所消耗的水样平均体积为 175 mL，与传统碘量法测定单个样品高达 545 mL 的耗水量相比，能够节约 2/3 的样品消耗。因此，使用本方法对海水样品进行测定时，能够大大降低样品的消耗。

表 10 测量瓶采样测定和碘量法测定所耗水量对比

样品号	测量瓶采样测定			碘量法测定		
	淌洗耗水量/mL	测定耗水量/mL	总耗水量/mL	淌洗耗水量/mL	测定耗水量/mL	总耗水量/mL
1	60	114	174	120	413	533
2	65	115	180	130	415	545
3	58	114	172	125	415	540

2.3.4 现场采样测定方法的海上现场应用

为验证本文建立的现场测定方法的实用性，2024 年 8 月初在南海北部调查航次中使用本方法进行了海上现场应用实验。实验基于 Aanderaa 4831 型溶解氧传感器对 16 个站位的溶解氧水样进行了现场直接测定，并同步采样后使用碘量法进行了手工实验测定。在调查现场提前对所用传感器进行校准，校准完毕后将传感器放入 200 mL 测量瓶中，开启测定程序后对每个站点溶解氧水样进行采集，采集完毕后开始测定，共获取 16 组数据，具体数据结果如表 11 所示。

实验结果表明，传感器测定结果范围为 108.702~306.500 μmol/L，碘量法测定溶解氧的浓度范围为 135.625~331.875 μmol/L，传感器测定结果与碘量法测定结果范围基本吻合。如图 6 所示，16 个样品的碘量法测值与传感器测值具有较好的相关性，其相关系数 $R^2=0.985$。从 16 个样品的传感器测定结果与碘量法结果偏差可以看出，两者的偏差范围为 0.523~12.790 μmol/L，平均偏差为 5.297 μmol/L。两种测定方法的结果偏差相对较小，一致性相对较

好。总体上大部分样品的测量结果较为一致，说明本文建立的测定方法较为可靠，可为海洋现场溶解氧测定提供有效的技术手段，后续研究需进一步优化操作以降低随机误差。

表 11　南海北部 16 个样品的传感器测定结果与碘量法结果对比

样品号	碘量法测值/(μmol·L⁻¹)	传感器校准值/(μmol·L⁻¹)	两者差值/(μmol·L⁻¹)
1	311.583	306.500	5.083
2	136.518	141.924	5.406
3	203.468	199.309	4.159
4	160.970	154.573	6.397
5	125.228	132.572	7.345
6	102.195	108.702	6.507
7	123.100	126.994	3.894
8	165.368	163.946	1.422
9	205.805	198.087	7.718
10	158.550	167.686	9.136
11	213.035	213.558	0.523
12	162.000	157.059	4.941
13	225.330	238.120	12.790
14	164.730	169.654	4.924
15	171.980	174.346	2.366
16	178.145	180.292	2.147

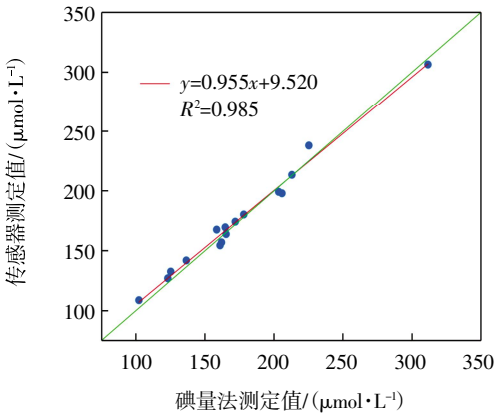


图 6　南海北部 16 个样品的碘量法测定值和传感器测定值的线性拟合

3　结　论

本文通过探究测量瓶的影响因素、传感器校准曲线的绘制及现场测定中水样的测定方式，建立了完整的现场采样测定方法，在此基础上，将该方法运用于实际的海洋调查中，验证了该方法的实际效果和方法精度，主要研究结论如下。

（1）测量瓶的容积、材质及传感器的位置对于传感器的测定结果没有显著影响，在实际操作中可以使用能容纳传感器的最小容器，从而达到减少样品消耗量的目的；测量瓶的气密性会对测定结果造成显著影响，在实际测量中需要确保测量瓶具有良好的气密性。

（2）使用氮气调节法调节水体溶解氧浓度能够快速达到稳定状态，相比于亚硫酸钠溶液调节法更适合用于海上现场快速校准；采用 6 个校准点进行校准曲线绘制，可在操作简便性和数据可靠性方面取得较好平衡；校准曲线在 30 天内可保持有效性，无需对传感器进行重复校准。

（3）传感器测定较碘量法可节约近 2/3 的耗水量，更适合于珍稀水样的测定；实验室评估和南海实测验证均表明传感器法测定结果与碘量法较为一致，表明本文建立的测定方法较为可靠，可为海洋现场溶解氧测定提供有效的技术手段。

需要指出的是，虽然本文基于较系统的实验数据提出了一种基于光学传感器的海水溶解氧水样海上现场测定方法，并经实验室评估和海上现场应用证明高效可行，但基于实验体量的考虑，本文仅选择业内使用较多的 Aanderaa 传感器进行实验，方法对其他型号传感器的适用性仍需进一步验证。同时，在后续的海上调查实际应用中，还需考虑水样温度、盐度等因素对传感器测量结果的影响并研究数据补偿方法。

参考文献：

[1]　杨波，王保栋，韦钦胜，等. 低氧环境对沉积物中生源要素生物地球化学循环的影响[J]. 海洋科学，2012，36(5)：124–129.

[2]　李小媛，刘铃铃，余超萍，等. 基于荧光猝灭原理的溶解氧传感器研究综述[J]. 江西化工，2020，36(5)：1–6.

[3]　郑旻辉，潘建明，杨俊毅，等. 荧光猝灭法溶解氧传感器实验室校准方法研究[J]. 海洋技术学报，2016，35(1)：62–67.

[4] UCHIDA H，KAWANO T，KANEKO I，et al. In situ calibration of optode-based oxygen sensors[J]. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology，2008，25(12)：2271-2281.

[5] JOHNSON K S，PLANT J N，RISER S C，et al. Air oxygen calibration of oxygen optodes on a profiling float array[J]. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology，2015，32(11)：2160-2172.

[6] 高顺. 海水光学溶解氧传感器原位校准方法研究[D]. 济南：齐鲁工业大学，2022.

[7] 袁达，冯现东，张云燕，等. 基于荧光猝灭原理的海洋原位溶解氧传感器及定量标定算法[J]. 山东科学，2021，34(2)：1-10.

[8] 高皞，曹琳，熊学军. 基于信息熵的溶解氧传感器数据融合处理方法[J]. 山东科技大学学报（自然科学版），2019，38(6)：67-73，80.

[9] PRAKASH S，NAIR T M B，BHASKAR T V S U，et al. Oxycline variability in the central Arabian Sea: An Argo-oxygen study[J]. Journal of Sea Research，2012，71：1-8.

[10] BUSHINSKY S M，GRAY A R，JOHNSON K S，et al. Oxygen in the southern ocean from argo floats: Determination of processes driving air-sea fluxes[J]. Journal of Geophysical Research：Oceans，2017，122(11)：8661-8682.

[11] 崔尚公，于新生，赵广涛，等. 海底边界层溶解氧通量原位观测技术方法研究[J]. 海洋技术学报，2017，36(2)：122-131.

[12] WEI Y，JIAO Y，AN D，et al. Review of dissolved oxygen detection technology: From laboratory analysis to online intelligent detection[J]. Sensors，2019，19(18)：3995-4033.

[13] SAKAI T，PIAO S，TESHIMA N，et al. Flow injection system with in-line Winkler's procedure using 16-way valve and spectrofluorimetric determination of dissolved oxygen in environmental waters[J]. Talanta，2004，63(4)：893-898.

[14] HORSTKOTTE B，ALONSO J C，MIRÓ M，et al. A multisyringe flow injection Winkler-based spectrophotometric analyzer for in-line monitoring of dissolved oxygen in seawater[J]. Talanta，2010，80(3)：1341-1346.

[15] 高顺，张颖颖，袁达，等. 基于空气介质的光学溶解氧传感器便捷校准方法研究[J]. 海洋学研究，2022，40(1)：81-88.

[16] 张颖，张颖颖，袁达，等. 基于荧光猝灭溶解氧传感器的校准方法研究[J]. 海洋科学，2021，45(3)：88-93.

[17] BUSHINSKY S M，EMERSON S. A method for in-situ calibration of Aanderaa oxygen sensors on surface moorings[J]. Marine Chemistry，2013，155(20)：22-28.

Research on On-Board Sampling and Measurement Methods of Seawater Dissolved Oxygen Based on Optical Sensors

WEI Jinyan[1,2], ZHENG Minhui[1,2,3,4], XU Xin[5], SHEN Xiaohan[1,2]

(1. Key Laboratory of Marine Ecosystem Dynamics, Ministry of Natural Resources, Hangzhou 310012, China; 2. Technology Innovation Center for Ocean Intelligent Sensing, Ministry of Natural Resources, Hangzhou 310012, China; 3. State Key Laboratory of Satellite Ocean Environment Dynamics, Second Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Hangzhou 310012, China; 4. Jiangsu Innovation Center for Deep-Sea Information Technology and Equipment, Changzhou 213001, China; 5. South China Sea Marine Survey Center, Ministry of Natural Resources, Guangzhou 510300, China)

Abstract: In view of the current lack of technical guidelines for dissolved oxygen sensors in marine on-board sampling and measurement, this study systematically analyzed the influence of measurement bottle characteristics on sensor performance using the Aanderaa 4831 optical dissolved oxygen sensor. A rapid calibration method suitable for field operations was explored, and a comprehensive on-board sampling and measurement protocol was established and applied in marine field tests. The results indicate that the volume and material of the measurement bottle have no significant impact on the results, but airtightness affects data stability. Compared to the sodium sulfite solution calibration method, the nitrogen gas calibration method is more suitable for rapid field calibration, with six calibration points sufficient to meet requirements. The sensor requires no recalibration within 30 days. The sensor-based measurements were consistent with the Winkler (iodometric) method, demonstrating laboratory precision and accuracy of 0.178% and 2.605%, respectively. Field tests at 16 stations in the South China Sea showed an average deviation of 5.297 μmol/L from the Winkler method, while the sensor method reduced water consumption by nearly two-thirds. This study establishes an optical sensor-based on-board sampling and measurement method for seawater dissolved oxygen and validates its marine application, providing technical support for improving marine survey efficiency and standardizing dissolved oxygen sensor use.

Keywords: seawater dissolved oxygen; optical dissolved oxygen sensor; sampling and measurement; measurement bottle