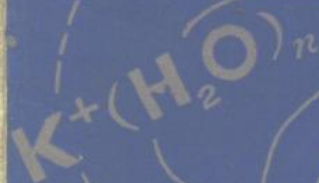




近代化学丛书



海洋化学

下

张正斌

顾宏堪

著

刘莲生 周迪颐 戴锺道 刘明星

上海科学技术出版社

4AIMg

近代化学丛书

海洋化学

下册

张正斌 顾宏堪 著
刘莲生 周迪颐 戴鍾道 刘明星

上海科学技术出版社

内 容 简 介

本书是海洋化学的专门著作。它以我国海洋化学工作者和著者自己的研究成果为主体,对海洋化学在基础理论、海洋调查和资料处理、以及技术应用等方面作了比较系统和全面的论述。全书共分六章,分上下两册。上册为一至二章,下册为三至六章。第一章海洋物理化学;第二章海洋地球化学;第三章海水分析化学;第四章海水应用化学;第五章胶体摇篮;第六章海洋中化学过程的 $\phi\left(\frac{Z}{l}, x\right)$ 规律及其应用。

本书可作为化学、海洋、化工、生物、地质、国防、环境保护和海洋开发等方面的科技工作者及大专院校有关专业高年级学生、研究生和教师的科研和教学参考书。

封面设计 张苏予

近代化学丛书

海 洋 化 学

下 册

张正斌 顾宏堪等著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 11.875 字数 316,000

1984 年 3 月第 1 版 1984 年 3 月第 1 次印刷

印数 1—2,800

统一书号: 13119·1107 定价:(科五) 1.90 元

目 录

第三章 海水分析化学	1
§ 3.1 现代海水分析方法	1
§ 3.2 防吸附物理涂汞电极反向极谱系统	30
第四章 海水应用化学	68
§ 4.1 引言	68
§ 4.2 海水淡化概述	71
§ 4.3 蒸馏法	78
§ 4.4 其他淡化方法	101
§ 4.5 海水淡化方法比较	120
§ 4.6 海水制盐	123
§ 4.7 海水提钾	135
§ 4.8 海水提溴	146
§ 4.9 海水提碘	155
§ 4.10 海水提镁及镁的重要化合物	158
§ 4.11 海水提铀	169
§ 4.12 海水化学资源的综合利用	179
第五章 胶体摇篮	183
§ 5.1 引言	183
§ 5.2 铁的海水胶体溶液是对虾育苗的重要环境因子	184
§ 5.3 河口滨海区的水化学状况及胶体特性	194
§ 5.4 铁的胶体聚沉与海流及底质的关系	204
§ 5.5 胶体环境与渔场及回游的关系	206
§ 5.6 铁的胶体聚沉与渔情预报	219
§ 5.7 海洋中生命起源和进化与胶体环境及胶体机制的关系	220
第六章 海洋中化学过程的 $\Phi\left(\frac{Z}{t}, \kappa\right)$ 规律及其应用	229
§ 6.1 引言	229
§ 6.2 $\Phi\left(\frac{Z}{t}, \kappa\right)$ 规律的热力学基础	233

§ 6.3	$\Phi\left(\frac{Z}{T}, \chi\right)$ 规律的化学键理论基础	240
§ 6.4	$\Phi\left(\frac{Z}{T}, \chi\right)$ 规律和作图法在海水中各种离子——水合氧化铁体系上的应用	247
§ 6.5	$\Phi\left(\frac{Z}{T}, \chi\right)$ 规律对 KCl——各种无机离子交换剂体系的应用	253
§ 6.6	$\Phi\left(\frac{Z}{T}, \chi\right)$ 规律在元素海洋地球化学上的若干应用	259
§ 6.7	海水中主要离子和盐的偏摩尔体积	268
§ 6.8	海水中纯金属的电化学位	280
§ 6.9	海水中元素的逗留时间	290
§ 6.10	失屏参数与 $\Phi\left(\frac{Z}{T}, \chi\right)$ 规律	303
§ 6.11	$\Phi\left(\frac{Z}{T}, \chi\right)$ 规律在海水化学资源开发上的某些应用	306
附 录		313
附表 1	海水和海洋生物中的元素量及元素的主要存在形式	313
附表 2	人工海水的几种不同配方	322
附表 3	不同盐度海水中主要离子的浓度 (g/kg)	323
附表 4	海水的熵	324
附表 5	温度和氯度(或盐度)对人工海水的密度、膨胀系数 ($\alpha \times 10^6 \text{deg}^{-1}$) 及等温压缩系数 ($\beta \times 10^{-6} \text{bar}^{-1}$) 的影响	325
附表 6	压力、温度和盐度对海水的容积性质的影响	327
附表 7	在不同盐度、压力和温度下, 海水的若干热性质	329
附表 8	海水中离子和盐的偏摩尔体积	330
附表 9	海水的凝固点、沸点升高、渗透压和表面张力	332
附表 10	海水的粘度	334
附表 11	海水的电导	336
附表 12	海水中一些离子的(总的)单独离子活度系数	338
附表 13	压力、温度和盐度对声速的影响(声速 ms^{-1})	340
附表 14	海水的一些光学性质	341
附表 15	世界各大洋和海的面积、体积和平均深度	344
附表 16	海水化学模型计算中使用的 58 种痕量元素及其每种络合物之 $\log \beta^*$ 的数值表	345
索引		364

第三章 海水分析化学

§ 3.1 现代海水分析方法

1. 引言

在海洋调查船上,绞车将 CSTD 系统的探头放入海水,船上计算机系统即自动记录海水的 σ (电导)、 S (盐度)、 T (温度)、 D (深度)、 O_2 、 pH 、浊度、声速及特种离子。同时,中空电缆即将海水抽入船上实验室。自动分析系统即自动连续分析并记录 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、 ALK 等。CSTD 及自动分析系统的测量结果,均存贮入电子计算机,并可按程序设计自动描绘各种海洋地球化学分布图。防吸附物理涂汞电极反向极谱系统*,进行 Zn 、 Pb 、 Cu 、 Cd 、 Sn 、 Bi 等离子的测定。离子选择电极进行海水常量成分的测定。气相色谱及质谱测定各种气体。

一些样品被在 $-20^\circ C$ 冷冻保存,在船上或带到陆上作进一步分析。例如:用原子吸收分光光度法测定各种微量元素;色谱及色谱-质谱联用测各种有机物;放射化及中子活化分析测各种同位素及微量元素等。 X 荧光光谱法、 X 荧光光度法、 X 电子能谱法等,也已使用。海水分析,几乎使用了所有的现代化分析仪器及方法。

海水可以说含有周期表上所有的元素。绝大部分的无机物、有机物及放射性核素,均以痕量状态存在。

2. 海洋现场测量分析系统

(1) 海洋调查船,分综合调查船及专业调查船两种

* 反向极谱,目前文献上亦称阳极溶出伏安法。

近十年来,综合调查船也倾向于建造二千吨级的通用调查船。船上没有固定的专业实验室,而设立“通用实验室”及“活动实验室”。某航次有化学工作时,将有关分析仪器或活动实验室搬上船。化学航次结束后即搬回陆上。一些通用实验室很大,中间有活动屏风。两个专业以上共用一个实验室时,可用活动屏风隔开。灵活性很大。放射化学由于它的特殊性,而可采用活动实验室。活动实验室可用吊车吊到船甲板上用螺丝固定,或吊到卡车上运回研究所使用,非常方便。

下图为我国第一艘海洋综合调查船“金星”号(改装,1000吨级)及我国自行设计制造的综合调查船“东方红”(3000吨级)。

CSTD系统及自动分析系统所测资料,无论对化学、物理、生物等来说都是基本资料,因而仪器常固定在船上。图3-3为安有Technicon CSM-6六道分析系的一个船上实验室。

(2) 采水系统,分“泵系统”、“CSTD采水系统”、“大型采水器”三类^[1,2,3]

“泵系统”(Pumping System),优点是适于大量采水,缺点是

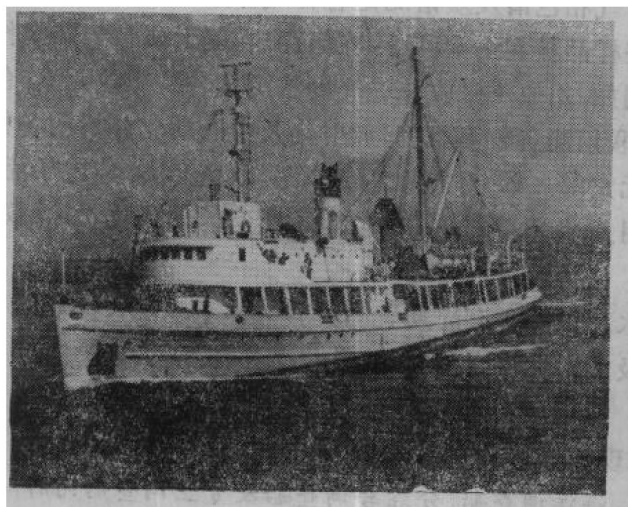


图3-1 我国第一艘海洋综合调查船——金星号

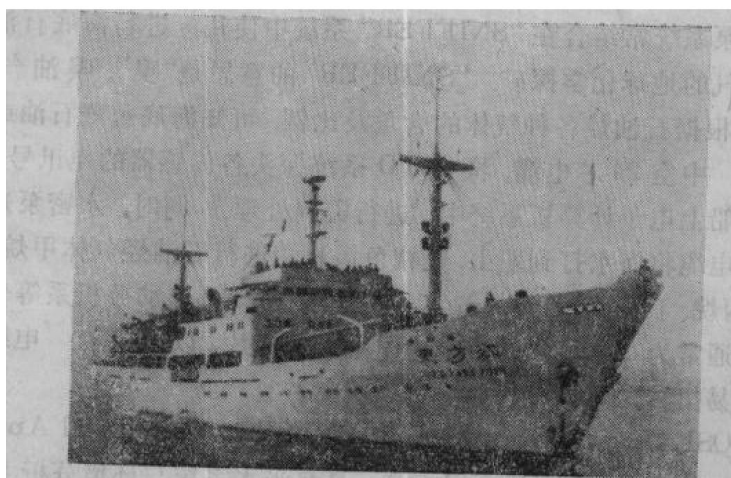


图 3-2 我国海洋综合调查船东方红号 (3000 吨级)

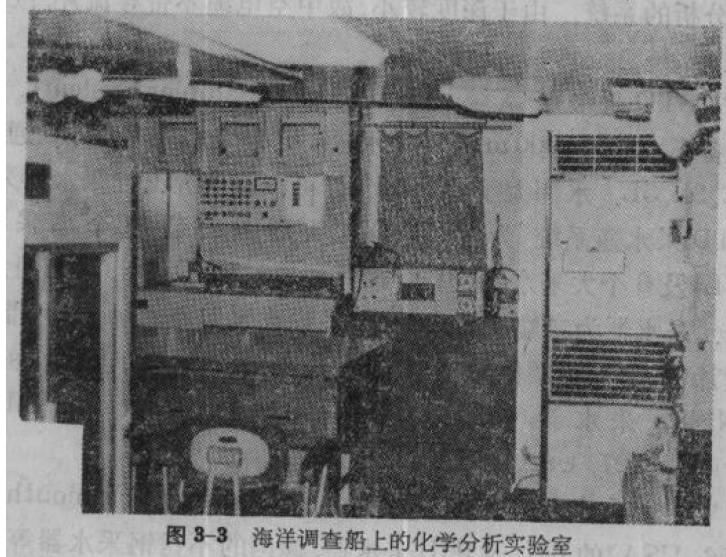


图 3-3 海洋调查船上的化学分析实验室

设备庞大、深度有限。在 GEOSECS 调查中, 使用了泵系统采大量水样, 以便作几十个成分的分析。内径为 25 mm 的管子(中空 24 芯电缆), 450 m 水深时, 每分钟抽 60 l 水。在停泊或航行(7-15 海里)时均可采水。

泵系统由美国 Inter Ocean 公司生产(Inter Ocean System, Inc., San Diego, USA)。

泵系统常结合在“SNIFFER”系统中使用,进行海底石油及天然气的地球化学探矿。“SNIFFER”的意思是“嗅”,嗅油气显示。根据石油烃各种气体的含量及比例,可知海底蕴藏石油或天然气。中空 24 芯电缆,将 CSTD 系统探头各传感器的电讯号,输入到船上电子计算机系统中,进行资料处理。同时,水密泵通过中空电缆将海水打到船上,气相色谱自动进行石油烃气体甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯等的测定。其他水样,则到自动分析系等作分析。通常为 200 m 长的中空电缆带有导流片,以防扭转。电缆太长时易扭转。

OSEAS 系统(Ocean Sampling and Environmental Analysis System, Inter. Ocean Inc.),是泵采水系统与环境分析系统结合分析的系统。由于深度较小,故中空电缆不带导流片,绞车也小些。

“CSTD 采水瓶系统”(CSTD Bottle Sampler System),优点是设备小,可达 6000 m 深度采水,缺点为采水瓶容量小,通常为 1.7L、3L、5L。水深大于 6000 m 时,可在钢丝绳上挂采水器采水。“CSTD 采水瓶系统”为在 CSTD 探头周围安装 24 个小采水器(1.7L)及 6 个大采水器(3L),或其他容量的采水器,由船上电控采水。采水器为二端关闭式的,聚乙烯或聚四氟乙烯制,可带颠倒温度计(采水器不颠倒)。采水器常用美国 General Oceanics Inc. 的 Niskin 采水器(5535 North-west, Seventh Avenue, Miami, Florida 33127, USA)。

“大型采水器”有如 Benthos Inc. (North Falmouth, MA 02556, USA)的 64L 及 90L 采水器,德国的不锈钢采水器等。

下图为 Inter Ocean OSEAS 系统,即采水及环境分析系统的方框图及 CSTD 系统图。

(3) CSTD 系统,分为有电缆及无电缆两类^[8]

有电缆的,其测量讯号传输到船上电子计算机,进行数字、磁带记录及图录,并可由船上电控采水。探头深度,可由其声波发射器探知;无电缆的,探头本身含有数字磁带记录系统。数字磁带记

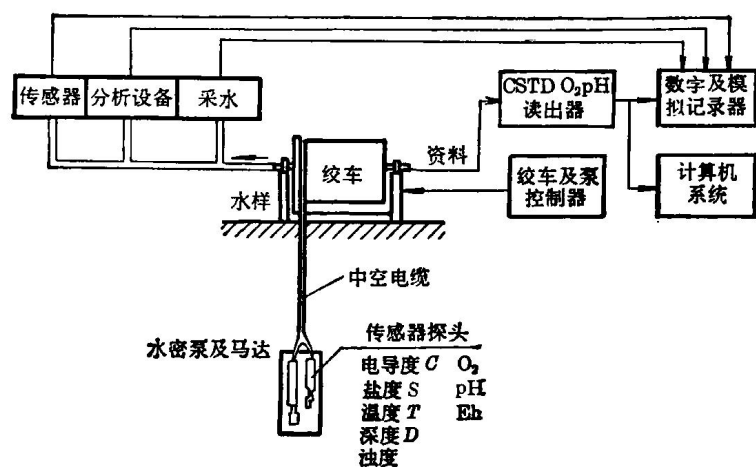


图 3-4 Inter Ocean 海水采样及环境分析系统
(根据 Sigalove, et al. 1972)

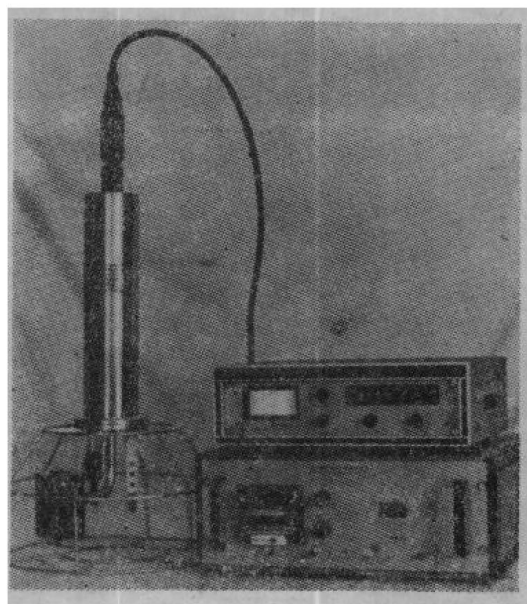


图 3-5 CSTD 观测系统

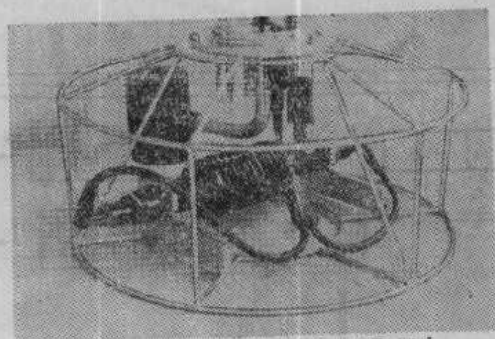


图 3-6 CSTD 观测系统的 513D 探头



图 3-7 采水器



图 3-8 CSTD 绞车及观测甲板

表 3-1 Inter Ocean 500 型 CSTD 所用 513D 探头的特性

参 数	测 量 范 围	精 度	时 间 常 数	备 注
电 导 度	0~65 mm hos/cm	± 0.02 mmhos/cm	20 ms	感应式, 密闭传感器
盐 度	0~45 ppt	± 0.02 ppt	1.4 s	自动连续输出
温 度	-5~+45°C	$\pm 0.02^\circ\text{C}$	1.4 s (std.) 60ms (optional)	线性热敏电阻; Pt 电阻传感器
深 度	0~100 m 0~6000 m	$\pm 0.25\%$	60 ms	Bonded 应变计; 压力传感器
声 速	1400~1600 m/s	± 0.05 m/s	100 ms	鸣环传感器
pH	2~12 pH	± 0.05 pH	40 ms	封闭组合电极
O ₂	0~20 ppm	$\pm 1\%$	5~10 s	电压、极谱、膜传感器
浊 度	0~100% Trans. 0~200 JTU	$\pm 2\%$	50 ms	10 cm 光程
特种离子				离子选择电极
Eh	-400~+400 mV	± 1 mV	100 ms	Pt 电极
电 源	12~18 VDC			
重 量	空气中 8.5 kg 水中 5 kg			

表 3-2 Technicon AAll 自动分析系用于海水分析的特性

测 量 项 目	测 量 范 围	测 量 速 度
NH_4^+	0~10 $\mu\text{g at/l}$	60 样品数/小时
$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$	0~45	40
NO_2^-	0~5	60
PO_4^{3-}	0~4	30
SiO_3^{2-}	0~50	60
S^{2-}	0~10	50
AlK	0~100	50
总 N	0~1000	20
总 P	0~50	20



图 3-9 TechniconAAll 型自动分析系

录, 可在船上或陆上计算机系统上作进一步处理。无电缆的不能电控采水。

Inter Ocean 500 OSTD 系统为有电缆的系统(见上图), 590 OSTD 系统为无电缆的系统。所用探头均为 513D 型(见上图), 为

测量化学要素最多的探头。其测量项目及特性见表 3-1。

(4) 自动分析系统, 普遍用于海水现场分析营养盐等^[1, 2, 3]

常用的有 Technicon AAI 型自动分析系 (Auto Analyzer II System, Technicon Industrial System, Tarrytown, New York 10591. A Division of Technicon Instruments Corporation)。

AAI 自动分析系用于海水分析的常测项目及其特殊性见表 3-2。

AAI 自动分析系的外形及流程如图 3-9 及 3-10。

AAI 自动分析系在测定总 N、总 P 时, 需附加消解器 (Technicon BD-20、BD-40 Block Digester; Continuous Digester); 在分析海水时, 需附加连续过滤器 (Technicon Continuous

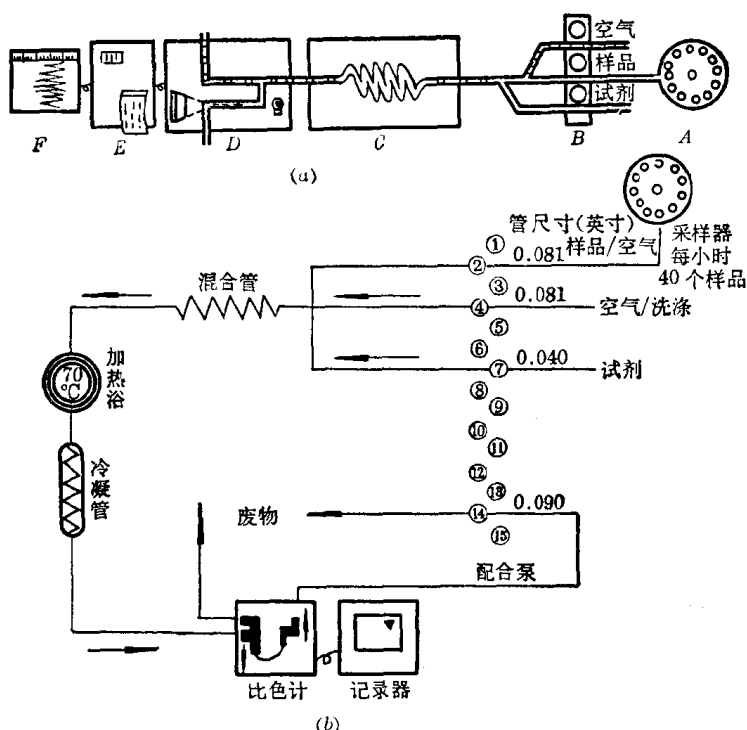


图 3-10 Technicon AAI 自动分析系流程

(a) Technicon AAI 自动分析系包括: A—采样器; B—配合泵; C—色度形成反应分析筒; D—比色计; E—数字打印机; F—图表记录器。

(b) 分别加入酸、钼酸铵及抗坏血酸溶液, 进行海水磷酸盐测定的自动分析流程图。

Filter), 以滤去海水悬浮体. AAI 系可配用离子选择电极鉴定器(Technicon Ion-Selective Electrode Detector).

AAII 在多道使用时, 可仅用一个采样器及一个记录系统(数字笔记录仪及图示记录器).

此外, Technicon CSM-6 六道自动分析系, 也常在调查船上使用. 如日本“海鹰丸”用以测 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 及 ALK. 自动分析系在德国、日本等也有生产. Technicon CSM-6 自动分析系外型如下图.

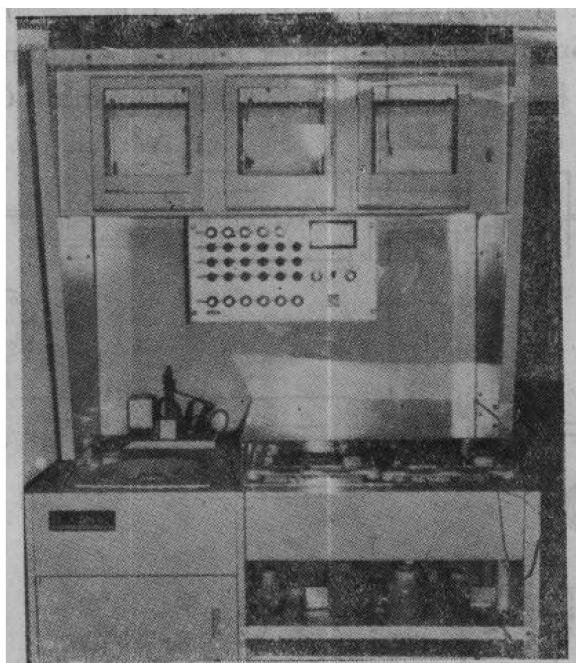


图 3-11 Technicon CSM-6 6 通道自动分析系

(5) 其他

离子计及离子选择电极, 用于测常量及某些微量成分. 如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 S^{2-} 、 NH_4^+ 等. 但灵敏度及海水中其他成分的干扰使它的应用受到限制. 下图为 Orion 数字离子计(Digital Ionalyzer 801A, Orion Research Corporation USA).

极谱系用于测痕量金属离子 Zn、Pb、Cu、Cd、Sn、Bi 等; 气相

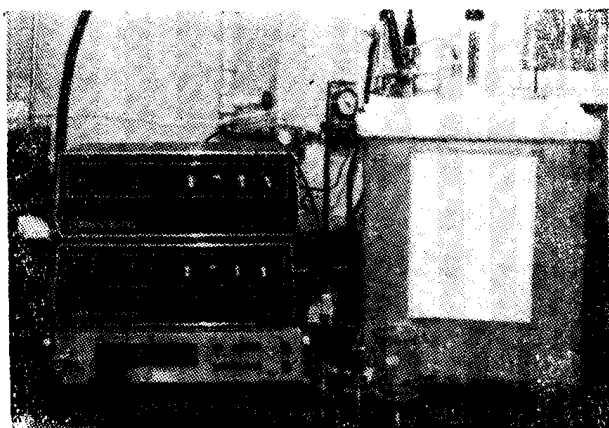


图 3-12 离子计

色谱系测气体及有机物;质谱计及红外气体分析仪测稀有气体;以及各种分光光度计等等。此外,原子吸收光度计、小型色谱-质谱联用、X 荧光光谱仪、X 荧光光度计、X 电子能谱仪、放化能谱仪等,也可用于大型调查船上。原则上,分析及资料处理尽量在船上进行,以免保存及运送海水样品,以及样品因此变质。但是,由于实验室空间、人力、复杂仪器在船上应用的可靠性、复杂化学处理及富集的困难等问题,一半工作只能在陆上实验室里进行。

海洋现场自动分析系统,不仅用于调查船或飞机上,还用于测量浮标上。在浮标上,将是自动控制定时测量记录。记录由船去取或由无线电自动发回到基地。

3. 水样的过滤及贮存

(1) 过滤

天然海水,它所含有的物质,从粒度上来说,包括自 $<1\text{m}\mu$ 的真溶液, $1\sim 100\text{m}\mu$ 的胶体,到 $>100\text{m}\mu$ 的悬浮体。性质包括无机物及有机物以至活的生物。海水中的很多体系,由于生物作用及河口过程等,而常常处在热力学不平衡状态,在其脱离天然环境及活的生物以后,将自动趋向热力学平衡状态。因而,海水分析样品,在放置过程中,很多组成会发生变化。例如,浮游植物将无机氮转化为有机氮,反之,微生物使有机氮分解为无机氮;某些微

量成分吸附到悬浮体上,而反之有些则发生解吸,等等。因而,海水样品在采来后,必须过滤除去无机、有机悬浮体及活的生物。此外,海水样品在分析时,特别是用酸来处理,悬浮体中的部分组分会溶出,影响测定。例如,一些人分析了 Zn、Pb、Cu 等,得出河水中 Zn 等离子含量高于海水的结论。我们认为可能是因为包括了部分悬浮体 Zn 等之故而偏高。一般将滤过 0.45μ 滤膜的称“溶解”态,滤不过的称“粒状”物。

对滤膜性质的要求,主要是孔径要大小均匀一致,滤速快,不含污染物,不会吸附被测物质。其次是膜易于达到恒重及含灰量低,以利于称重。在开始过滤后,特别是混浊海水,悬浮体就盖住滤膜微孔,使滤速愈来愈慢,滤膜孔径逐渐变小。

各种常用滤膜的制造材料及孔径大小以及它们的特性,见表 3-3 及表 3-4。

显然, Nuclepore, 即中子打孔滤膜的孔径最均匀和稳定。目前美国 Woods Hole、Scripps 等海洋研究所都用它。Nuclepore 由中子打孔,因而孔径一定并且稳定。Nuclepore 滤膜有各种大小及各种孔径(General Electric Co. USA)。外观如半透明玻璃纸。

(2) 贮存

表 3-3. 常用滤膜的制作材料及孔径

滤 膜	材 料	孔径(直径 μm)
Selectron BA85	硝化纤维素	~ 0.45
Selectron OE67	醋酸纤维素	~ 0.45
Selectron GF	硼硅酸盐	~ 1
Selecta G	硼硅酸盐玻璃纤维	
Selecta 589/3	95% α -纤维素,棉绒纤维	—
Macherey-Nagel 640dd	90% α -纤维素,棉绒纤维	—
Millipore HA	混合纤维素酯类	~ 0.45
Membranfilter Ges	醋酸纤维素	~ 0.45
Nuclepore	聚碳酸盐	~ 0.50
Flotronic Silver	银	~ 0.45
Gelman A	硼硅酸盐玻璃纤维	0.3