

韩舞鹰 等 编著

海水化学要素 调查手册



海洋出版社

海水化学要素调查手册

韩舜鹰 等 编著

海洋出版社

1986年·北京

内 容 提 要

海水中的盐度、溶解氧、pH 值、碱度、磷、硅、氮等作为海洋化学要素，已成为海洋调查的重要观测项目。本手册除详细介绍这些要素经典分析方法和新的分析方法外，还介绍了这些要素的基本定义、存在形式、在海洋中的分布特征及在海洋学上的意义。本手册还全面地介绍了海洋化学要素调查的组织实施和资料处理，较详细地阐述了读者还比较陌生的 PSS 78 新盐标和现场电子计算机数据处理等。

本手册可供海洋化学、海洋生物、海洋环保和海洋水文等有关专业的大专院校师生参考，也是从事海洋化学要素调查人员的一本实用手册。

责任编辑：张长户

责任校对：刘兴昌

海水化学要素调查手册

韩舜鹰等 编著

海洋出版社出版(北京市复兴门外大街1号)

新华书店北京发行所发行 京东印刷厂印刷

开本：787×1092 1/16 印张：16 7/8 字数：400 千字

1986 年 11 月第一版 1986 年 11 月第一次印刷

印数：2000

统一书号：13193·0651

定价：4.80 元

前 言

我国海洋化学的发展,最早就是从海洋化学要素调查开始,时至今日,在海上大规模地进行调查的化学项目,主要还是本手册介绍的化学要素。海洋化学要素调查,不但在海洋化学中,而且在整个海洋学中起着直接和间接的作用,它已成为海洋学的一个重要组成部分。

海洋化学要素调查的基础是海水分析化学,由于海水分析化学家的长期努力,确立了海洋化学要素行之有效的分析方法。但实践证明,海洋化学要素调查并不等同于海水分析化学,它有自己的特点,自成独立系统,在海洋学中发挥其独特的作用。

海洋化学要素调查的特点:

1. 海洋化学要素调查是在完全不同于陆上实验室的恶劣环境下所进行的分析工作。
2. 海洋化学要素调查目的不单是分析几个水样,而还要通过调查的大量数据,揭示海洋中发生的某些过程。
3. 海洋化学要素调查的数据,要考虑和过去以及和将来的资料之间的可比性,考虑国际间资料的可比性。

因此,海洋化学要素调查不但要有分析化学的技巧,还要有丰富的海上实践经验、海洋学知识和概率统计学的知识。同时还要掌握现代的电子计算技术。除此之外,卓有成效的海上调查组织实施,也是取得成功的重要一环。本手册力图反映出海洋化学要素调查的特色。由于水平有限,只希望本手册能起到抛砖引玉的作用,恳请广大同行和专家指正。

本书第一、三章由韩舞鹰执笔,第二、四、十二章由韩舞鹰、马克美执笔,第五、六章由吴林兴执笔,第七、八章由黄西能执笔,第九、十、十一章由容荣贵执笔。全书最后由韩舞鹰负责统稿。

在本手册编写过程中,得到山东海洋学院孙秉一副教授、张正斌教授、海洋研究所顾宏堪副研究员和黄海水产研究所林庆礼副研究员的热情鼓励,同时也得到海洋出版社热情鼓励。王汉奎、李鹏程两同志为手册的完成做了大量工作。本书经孙秉一副教授审阅,谨此一并致谢。

韩舞鹰

1983年5月22日

目 录

第一章 海洋化学要素调查	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 调查计划的制定	(1)
1.3 分析方法的确定	(7)
1.4 调查的实施	(8)
1.5 调查结果分析的一般原则	(9)
1.6 调查质量的控制	(13)
第二章 海洋化学要素调查通用设备、器皿和试剂	(23)
2.1 通用设备	(23)
2.2 常用器皿	(28)
2.3 常用试剂	(32)
2.4 实验室安全知识	(34)
第三章 盐度	(36)
3.1 引言	(36)
3.2 实用盐度的测定	(41)
3.3 实用盐度的计算方法	(48)
第四章 溶解氧	(58)
4.1 引言	(58)
4.2 Winkler 法测定溶解氧	(59)
4.3 膜电极法测定溶解氧	(66)
第五章 pH	(73)
5.1 引言	(73)
5.2 pH 的测定方法	(78)
5.3 计算	(84)
5.4 精密度与准确度	(86)
第六章 碱度和总二氧化碳	(88)
6.1 引言	(88)
6.2 测定方法	(91)
6.3 碳酸盐各种存在形式的计算	(99)
第七章 磷	(103)
7.1 可溶性无机磷酸盐的测定	(103)
7.2 总磷的测定	(110)
第八章 硅	(113)
8.1 活性硅酸盐的测定	(113)

8.2 总硅的测定	(118)
第九章 亚硝酸盐	(121)
9.1 引言	(121)
9.2 海水中亚硝酸盐的测定	(121)
第十章 氨	(127)
10.1 引言	(127)
10.2 氨-氮的测定方法	(128)
第十一章 硝酸盐和总氮	(136)
11.1 硝酸盐的测定	(136)
11.2 总氮的测定	(143)
第十二章 资料整理	(149)
12.1 有效数字	(149)
12.2 国际单位制在海洋化学上的应用	(150)
12.3 营养盐测定的标准曲线方程	(153)
12.4 调查资料标准层插值的计算	(157)
12.5 海洋化学要素图的绘制	(158)
12.6 调查资料的计算机处理	(164)
12.7 大面站二氧化碳体系各组分计算程序	(179)
12.8 调查资料的贮存	(182)
附录一 盐度计算用表	(185)
附录二 溶解氧计算用表	(231)
附录三 二氧化碳体系计算用表	(240)
附录四 海洋化学调查中一些量、单位和符号表	(248)
附录五 与海洋化学调查有关的表	(252)

第一章 海洋化学要素调查

韩舜鹰

1.1 引言

人类对海洋的认识是一个整体,它是建筑在对海洋这个共同对象的研究和利用上的。海洋学中没有一门分支学科能够单独存在、发展。Sverdrup 早在 1946 年就说到“不知海洋生物学在哪里终止?海洋化学从哪里开始?”1902 年国际海洋考察理事会的第一个报告中就写到海洋的物理状态、海水的化学性质和海洋生物状况之间决不应划上一道鸿沟。由于专业的设置、课题的划分以及行政上的原因,海洋学分成了许多分支学科。

海洋体积 $1.37 \times 10^9 \text{ km}^3$,海水重 $1.413 \times 10^{21} \text{ kg}$,它覆盖了地球表面的 71%,海水中化学组分有着三维分布特征。它受到化学、生物和物理过程的影响,呈现复杂的时空分布。

海洋化学最早就是对海水化学要素研究开始的,时至今日,真正在船上进行大量分析并得出满意结果的项目大多数还是这些海水化学要素,而在海洋学上有实用价值的资料,还都是调查资料。近百年来海洋学上的成果,没有哪一项不是与海洋观测技术发展连在一起的。近年来海洋学研究的发展,与其说是理论研究的结果,不如说是新技术的产物。在海洋学上,作出结论也许并不复杂,理论综合也不繁重。但要获得观测数据,技术上要求是高的,人力财力上花费是大的。海洋学研究第一位的应当是占有调查资料。

1.2 调查计划的制定

1.2.1 化学要素的时空变化

要求海洋调查能够提供描述海洋中实际过程的数据序列,把海洋中的过程按其尺度分成大、中、小、细和微五个子过程,它们是空间和时间的函数,用 L、M、S、Mi、Min 代表。海洋中的过程可粗略看成是这几种不同尺度过程的线性迭加。

$$P(x, y, z, t) = L(x, y, z, t) + M(x, y, z, t) + S(x, y, z, t) + Mi(x, y, z, t) + Min(x, y, z, t) \quad (1-1)$$

P 为海洋中的实际过程。

海洋调查是以一定的时间、空间间隔(采样率)进行采样,希望用有限的离散采样序列来恢复海洋过程 $P(x, y, z, t)$ 。为此要对各个子过程的时间和空间尺度有所了解,才能拟订出最合理的调查方案。

1.2.1.1 海洋化学要素变化的时间尺度

海水化学要素可分成两大类:保守性组分和非保守性组分。保守性组分不受生物过程影响,如盐度,它的分布主要受平流,对流,湍流扩散等物理过程控制,除近岸的河口区外,其时间尺度都很长。非保守性组分除受物理过程影响外,还受生物摄取、排泄、生物体矿化等生物过

程影响。如营养盐、氧、二氧化碳等。相界面的化学反应也影响非保守组分的浓度。由于生物活动的关系、非保守成分呈日变化和季节变化等。根据时间尺度的变化，海上调查有按季节进行，按月进行的大面观测和周日甚至多日的连续观测等。

1.2.1.2 海洋化学要素变化的空间尺度

在大洋及深层水，要素的空间变化是很小的，而且往往是水平变化比垂直变化小。在上层和跃层处要素的变化大。在近岸及河口区要素的变化很大，因此河口和近岸多采用单船或多船同步或准同步大面观测和断面观测。在浅水区站的布设要密，大洋则可疏些。上层和跃层观测层次要密，深层观测层次可疏。

表 1.1 推荐的标准深度(米)(IAPSO,1936)

0	300	2,000
10	400	2,500
20	500	3,000
30	600	4,000
50	(700)	5,000
75		
100	800	6,000
150	1,000	7,000
200	1,200	等
(250)	1,500	

表 1.1 是 1936 年国际海洋物理科学协会 (IAPSO) 所推荐的标准层深度。我国过去海洋调查基本上也是以此作标准。在浅水区可增加 5 米层，如水深小于 5 米，则增加 1.5 米层，对浅水海区则每个测站要观测底层(离海底 2 米)。而深海的底层取样只能由取样技术水平高低来决定。标准层深度作为常规调查是合适的，但对一些专门的研究，却是不够的。因此视需要可在所研究的深度范围内等距离采样或采用对数距离采样。在要素垂直分布曲线的最大值和最小值处，最好能采集到水样，但这需要观测前对调查海区有详细的了解和很好的采样技术。拟定调查的标准深度或实际需要采样的深度，由于钢丝绳的弯曲，实际上测得的往往是预定深度附近的深度，然后用预定深度上面两个实测深度值，下面一个实测深度值以及反过来用上面一个值，下面两个值内插求出预定深度的要素值。显然这样离散采样点得到的垂直分布曲线是会遗漏了一些微细的结构，在这方面现场连续观测的仪器，如 CTD 就显示出很大的优越性。因此，常把采水器与 CTD 联合使用。

如果已对要调查海区要素的时空变化有所了解，并有了明确的调查目的，就有了制定调查方案的基础。由于海水化学要素与海水物理过程和生物过程有着密切的关系，因此，海上调查要与水文和生物调查密切配合，共同选择采样地点和深度。

1.2.2 抽样问题

海洋化学调查的目的，是为海洋科学研究提供基础资料。如何根据需要选取最佳抽样方

法,是海洋化学调查中很实际的问题。

1.2.2.1 随机抽样

海洋调查中最常用的是随机抽样,所谓随机抽样是指在每一次抽样时,总体中各个元素被取出的概率是相等的。如在整个抽样过程中各个元素被抽出的概率都一样,那么称这种抽样方法为简单抽样方法,所得的样本为简单样本。对海洋的抽样来说,总体可说是无穷大的,因此随机抽样的样本都属简单样本。利用附录五表5可方便地从总体中抽出简单样本。

对取自某一总体的简单随机样本为 $(x_1, x_2, \dots, x_n)$,则样本的平均数 $\bar{x}$ 为:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-2)$$

如果样本中 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 互相是独立的随机变量,则样本平均数的标准差(或称均方差) $\sigma_{\bar{x}}$ 为:

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (1-3)$$

式中 σ 为总体标准差。 n 为随机样本大小。在抽样方法中,通常把 $\sigma_{\bar{x}}$ 称为抽样误差。由式(1-3)可见,简单随机样本的抽样误差与总体标准差 σ 成正比,与样本大小的平方根 $\sqrt{n}$ 成反比。因此从理论上讲,不管总体的 σ 多大,只要是有限的,那么采用随机抽样方法,当样本大小 n 是够大, $\sigma_{\bar{x}}$ 总可足够小至符合要求。

海洋化学调查范围大,影响化学要素的因素很多,因此对总体中所研究的指标(即化学要素)的标准差一般是比较大的。对海上调查,要求过大的样本容量(即增加大量的观测数目)是很困难的,因此应当在调查前,决定合理的样本大小。

不同的抽样方法,需要的样本大小是不同的,即便是相同的抽样方法,因样本使用目的的不同,对样本大小的要求也是不同的。

1.2.2.2 根据调查要求的精确度定样本大小

i. 根据抽样误差决定样本大小:如采用随机布站的方法,调查某海区表层盐度的平均值,那么要求抽样误差 $\sigma_{\bar{x}}$ 不大于某一正数 η (比如0.02个盐度)最小应布设多少个随机测站。这就是一个根据预定抽样误差决定最低样本大小的问题。

因为: $\sigma_{\bar{x}} < \eta$

由(1-3)式得最低样本大小为 n ,

$$n = \left(\frac{\sigma}{\eta} \right)^2 \quad (1-4)$$

η 是一个根据调查目的确定的量。至于 σ 的值是不知道的,为确定 σ 值,可用调查海区的历史资料或进行预备抽样,并计算出样本的标准差 s 作为 σ 的近似值。 s 的计算公式见式(1-37)。由 η 和 s 用式(1-4)即可求出最少应布设的随机测站数。

ii. 根据置信概率和要求的准确度确定样本大小:前节是从预定精度出发,求样本的大小。对海洋化学调查,主要关心的不是抽样误差,而是准确度,即随机样本所得的平均数 $\bar{x}$ 与总体平均数 Ex 之差 ϵ 。随机样本所得的平均数 $\bar{x}$ 是一个随机变量。当我们预定一个正数 ϵ 时,不可能要求随机变量 $\bar{x}$ 与 Ex 的差总是小于 ϵ 的,而只能是在一定置信概率下讨论。对给定准确度 ϵ 和置信水平 p ,有如下式子:

$$P\{|\bar{x} - Ex| < \epsilon\} \geq p \quad (1-5)$$

如果已知调查海区总体分布是正态分布,那么样本大小的最低限 n 为:

$$n = \left(\frac{u\sigma}{\varepsilon} \right)^2 \quad (1-6)$$

ε 是根据调查目的确定的。 u 值可根据置信水平 p 查附录五表 1。由表 1 中 p 和 $\nu = \infty$ 查出的 t 值即为 u 值。一般 p 取 0.95, 查表可得 u 为 1.96。 σ 值是不知道的, 一般用样本标准差 S 来代替, 但当样本的容量 $n < 50$ 时, 误差是较大的。对于正态分布小样本可用下式:

$$t \frac{S}{\sqrt{n-1}} < \varepsilon \quad (1-7)$$

t 值由置信水平 p 和自由度 $n-1$ 查附录五表 1 求得, 如 $p=0.95$, $n=15$, 查得 $t=2.145$ 。为了从式 (1-7) 中计算最低样本大小, 要知道 t 和 S , 而 t 和 S 是与 n 有关的, 为此可用逐步逼近法求 n 。先取一样本大小为 n_1 , 算出 S 和 t , 然后代入式 (1-7) 中, 求出 n , 如果 $n < n_1$ 则 n_1 是需要的样本大小。如果 $n > n_1$, 则从总体中抽出一个 n_2 ($n_2 > n_1$) 大小的样本, 重复上述方法进行比较, 直至求出所需样本大小。

如果总体的分布类型未知, 那么样本大小的最低限 n 为:

$$n = \frac{\sigma^2}{\varepsilon^2(1-p)} \quad (1-8)$$

$$\text{或} \quad n = \frac{\sigma^2}{\varepsilon^2\alpha} \quad (1-9)$$

α 称危险率。 ε 和 α 是根据调查目的决定的。 σ 则用样本标准差 S 来代替。

如果 ε 和 p 和 σ 一定, 如 $p=0.95$, 那么比较式 (1-8) 和式 (1-6) 可知, 已知总体分布为正态分布所需要的最小样本容量比未知总体分布的最小样本容量要小 5 倍。可见掌握总体分布知识对决定样本容量是很重要的。

1.2.2.3 分块抽样法

对海洋化学调查, 所研究要素的总体方差一般是比较大的。因此样本容量都较大。根据对调查海区的海洋化学知识, 把调查海区划分为若干块, 然后从每块中分别进行随机取样。分块的原则是各块内方差尽可能地小, 即块内要素的指标值较均匀。而块之间的方差则尽可能地大。

前面公式 (1-2) 和 (1-3) 给出了随机抽样样本平均数的数学期望值和抽样误差的数学计算式。下面给出总体分块后按块随机取样的样本平均数 $\bar{x}_i$ 和抽样误差 $\sigma_{\bar{x}_i}$ 的计算公式:

设总体分成 k 块, $i=1, 2, \dots, k$;

令 N_i 表示总体内第 i 块中含有的元素总个数;

$N = \sum_{i=1}^k N_i$ 表示总体中元素的个数;

n_i 表示第 i 块中取出的元素个数;

x_{ij} 表示总体内第 i 块中第 j 个元素的 x 指标值;

m_i 表示总体内第 i 块中所研究的指标的数学期望值;

m 表示总体的平均数;

σ_i^2 表示总体内第 i 块中所研究指标的方差;

σ 表示总体内所研究指标的标准差。

$$\text{有: } m = \sum_{i=1}^k \frac{N_i}{N} m_i \quad (1-10)$$

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^k \frac{N_i}{N} \sigma_i^2 + \sum_{i=1}^k \frac{N_i}{N} (m_i - m)^2 \quad (1-11)$$

由上两式可看出, 总体分块后, 总体平均数等于各块内平均数的加权平均。总体方差等于各块内方差的加权平均和总体内各块间方差之和。

分块后样本平均数 $\bar{x}_o$ 和抽样误差 $\sigma_{\bar{x}_o}$ 的计算公式如下:

$$\bar{x}_o = \sum_{i=1}^k \frac{N_i}{N} \bar{x}_i \quad (1-12)$$

$\bar{x}_i$ 是 m 的无偏估计量可得:

$$\sigma_{\bar{x}_o}^2 = \sum_{i=1}^k \frac{N_i^2}{N^2} \frac{\sigma_i^2}{n_i} \quad (1-13)$$

i. 比例分块抽样法: 对相同样本容量 n 由式 (1-3)、(1-11)、(1-13) 得出:

$$\sigma_{\bar{x}}^2 - \sigma_{\bar{x}_o}^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^k N_i \sigma_i^2 \left(\frac{N}{n} - \frac{N_i}{n_i} \right) + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^k \frac{N_i}{N} (m_i - m)^2 \quad (1-14)$$

式 (1-14) 是不分块抽样误差和分块抽样误差之差。因为分块抽样原则是各块之间方差尽可能大, 因此式 (1-14) 右边第二项永为正。而右边第一项则可正可负。当它是负值, 而且绝对值大于第二项, 则有不等式。

$$\sigma_{\bar{x}}^2 - \sigma_{\bar{x}_o}^2 < 0 \quad (1-15)$$

即出现不分块抽样反而比分块抽样好。为了使分块抽样的抽样误差小于不分块抽样的抽样误差, 要使 $\frac{N}{n} = \frac{N_i}{n_i}$ 对任何块都成立。即使式 (1-14) 中右边第一项为零。有

$$n_i = \frac{N_i}{N} n \quad (1-16)$$

上式意思是每块中取出元素的个数 n_i 等于样本容量 n 的 N 分之 N_i 。即根据每块个数占总个数的比例来决定的取样数。这就是比例分块抽样法。可以证明, 在相同的 n 时, 用比例分块抽样法比分块抽样法抽样误差小, 差值等于块间平均数方差的 $1/n$ 。

ii. 按每块的 $N_i \sigma_i$ 乘积占每块 $N_i \sigma_i$ 乘积之和的比例来分块抽样: 上述比例分块抽样法是根据各块元素个数 N_i 占总体元素个数的比例来分配各块的取样大小。如果各块之间不但元素个数不同, 而且各块的方差 σ_i^2 也不同。只考虑 N_i 占 N 的比例分块抽样法就不太合适了, 需要把 N_i 和 σ_i 所占比例同时加以考虑。这时分块抽样法的原则是当 n 一定时, 各块的抽样个数应使式 (1-13) 达到最小值。用求极值的方法。可求出

$$n_i = \frac{N_i \sigma_i}{\sum_{i=1}^k N_i \sigma_i} n \quad (1-17)$$

上式的意思是根据每块的 N_i 和 σ_i 乘积占各块 $N_i \sigma_i$ 乘积和的比例分配各块的取样数。换言之, 哪一个块元素个数多, 这个块占的样本量就要多些, 哪个块的标准差大, 这个块占的样本量也应该大。

可以证明 (1-17) 式比 (1-16) 式的抽样法抽样误差要小, 而抽样误差之差等于块间方差的 n 分之一。

为确定 (1-17) 式中 σ_i , 可用相应块内一个较小样本算出所研究指标的标准差作为 σ_i 的近似值。

式 (1-17) 和 (1-16) 中 N_i 和 N 值实际上是不得知的, 但我们只要知道 N_i 和 N 的相对比就可以了。例如总体是调查海区表层盐度, 那么 N 可取调查海区面积, 而 N_i 则是各分块的海区面积。

(1-16) 式抽样方法有效率不如 (1-17) 式抽样方法高。但使用方便, 无需知道块内研究指标方差。

海洋化学调查通常很少只调查一个要素的, 因此采用 (1-17) 式抽样方法时, 不同要素的 σ_i 是不一样的, 显然要求的取样个数也会不同, 这时应选择着重研究的要素或选择一种与其它要素有较好相关性的要素, 用 (1-17) 式进行抽样。

当调查目的除了要估计总体平均数外, 还要估计各块的平均数 m_i , 用 (1-17) 式抽样, 有些块可能样本太小, 这时应把总样本容量 n 适当扩大。如扩大样本容量实际上办不到, 而 m_i 是调查的主要目的。那么就不宜用 (1-17) 式抽样了。

1.2.2.4 海洋化学调查有效样本大小和有效站数

(1-3) 式成立的前提之一是样本中系列变量是独立的。但如果在固定站位上的连续观测所得的要素随时间的序列彼此是相关的 (即序列相关)。不同测站间每一对的观测序列是相关的 (即交叉相关)。那么按前述的抽样方法求得的样本容量是偏高的。因为当观测序列存在序列相关和交叉相关时, 所提供的信息量必定小于独立样本的信息量。因此序列相关性越大, 有效样本容量便越小。交叉相关性越大, 有效站数便越小。

i. 有效样本大小: 在一固定站上对随机变量 x 连续观测 n 次得到一个随机序列, 若变量 x 是一阶线性自回归,

$$x_i = \rho_1 x_{i-1} + e_i \quad (1-18)$$

那么样本平均数 $\bar{x}$ 的有效样本大小 n_e 近似为:

$$n_e = n \frac{1 - \rho_1}{1 + \rho_1} \quad (1-19)$$

ρ_1 为自回归系数, 可用 $\hat{\rho}_1$ 作为近似值。

由式 (1-19) 可知: 当 $\rho_1 = 0$ 时 $n_e = n$, 即无序列相关时, 有效样本个数不变。而当 $\rho_1 = 0.50$ 时, $n_e = 1/3 n$, 即有效样本个数下降 3 倍。

对样本方差的有效样本大小近似用下式:

$$n_e = n \frac{1 - \rho_1^2}{1 + \rho_1^2} \quad (1-20)$$

ii. 有效站数: 为估计某海区要素的区域平均数, 布设 k 个测站, 每个测站对要素进行 n 次观测。把各站的所有观测资料合在一起是否组成一容量为 kn 的大样本呢? 如果不存在序列相关和交叉相关, 这是能达到的, 但是尽管每站是序列不相关, 只要每一对测点的观测序列存在交叉相关, 全部 k 站资料合并所产生的关于区域平均数的信息和容量只相当于 k_e 个独立样本一样。 k_e 比 k 小, k_e 称为有效站数。

平均样本相关系数:

$$\bar{r} = \frac{2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=j+1}^n \hat{\rho}_{ij}}{n(n-1)} \quad (1-21)$$

$i=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, k$

有效站数 k_e 的计算公式:

$$k_e = \frac{k}{1 + \bar{r}(k-1)} \quad (1-22)$$

由式(1-22)可得 $\bar{r}=0$, 即无交叉相关时, 有效站数等于原站数 k 。 $\bar{r}$ 对 k_e 的影响是很显著的。而 k 的影响却要差得多。因此有时调查资料看起来很多, 由于相关性而使得提供的信息并不多, 反而不如资料虽少, 但独立性好的样本资料。

例: 为估计某化学要素的区域平均数, 布设 100 个站, 每一测站观测 20 次, 已知要素的平均相关系数 $\bar{r}=0.3$ 。

$$k_e = \frac{100}{1 + 0.3(100-1)} = 3.3$$

可见由于交叉相关的影响, $kn=100 \times 20=200$ 的大样本资料只和 $k_en=3.3 \times 20=66$ 个独立资料等价。这说明, 在海洋化学调查上, 交叉相关是一个很值得注意的问题。

1.3 分析方法的确定

对于多条船只联合进行的海洋调查, 相互校准是相当重要的, 有时不但要进行实验室的相互校准, 还要进行现场的相互校准。相互校准首先是确定共同的方法, 仪器, 标准和操作步骤等, 使彼此的系统误差尽量一致。靠达成协议来相互统一是不够的, 因为实验室之间的差异是不可能完全想到的, 总会有遗漏的, 因此最好的办法是同时分析相同的样品来进行校准。国际上的一些联合考察, 总是先费不少的时间来进行相互校准的工作, 否则, 有时会产生不可挽救的后果。具体校准详见 1.6.4.3 节。

首先要确定对分析方法要求的精密度, 这点往往被忽视。从分析的角度出发, 当然精密度愈高愈好, 平行分析的样品愈多愈好, 殊不知这样制定出来的分析步骤, 往往在海上调查实践中行不通。海上调查与陆上实验室有很大的不同。海上分析时间有限, 样品的数量也是有限的, 一般来说是不可能再重复取到完全一样的样品, 海上调查要求用这有限的水样做尽可能多的分析。船上分析是相当艰苦的, 在海上风浪大时要付出辛苦劳动才能完成。在一些情况下, 常愿意降低化学分析和采样的精密度, 以求能快速分析, 分析更多的样品或更多的分析项目。有些河口海区, 盐度的时空变化很大, 这时花费很大工作量把盐度分析测至 $0.01S$, 还不如快速分析, 多测些层次和站次。一个南森采水器的水样只有 $1.5-2$ 立方分左右, 如果每一样品必需平行做二份, 那末一个水样做不了多少个分析项目。对一个熟练的调查人员来说, 有些项目希望他只做单样, 而节省出水样来多做些项目。

上述说法, 并非说海上调查可以降低对分析方法的要求, 而是要根据实践来指导自己的分析工作。如在大洋的表层, 一些营养要素的含量是很低的, 深海各种要素的空间变化是微小的, 这时对站位和深度的准确要求并不高, 而分析方法却需要相当高的精密度, 才能检测出它们的含量和变化。

对分析仪器的要求也有这样的情况, 通常用灵敏度来衡量一台仪器分辨被测量的微小变化的能力。灵敏度用 S 表示

$$S = \frac{\Delta a}{\Delta x} \quad (1-23)$$

$\Delta\alpha$ 是仪器输出量的增量(即仪器示值的增量)。

Δx 是仪器输入量的增量。

事实上仪器示值的增量并非全部由 Δx 所引起的。因为仪器的线路和部件的偶然变化也会引起示值发生变化,因此,示值的增量是工作参数和附生参数共同影响的结果,前者决定的量称工作灵敏度,后者称附生灵敏度。仪器示值 α 是多参数的函数:

$$\alpha = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$\Delta\alpha = \frac{\partial f}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \Delta x_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} \Delta x_n$$

$\Delta\alpha$ 是指示器的全增量。它是各参数变化引起各部分增量之和。

$$\Delta\alpha = \Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2 + \dots + \Delta\alpha_n \quad (1-24)$$

由(1-23)和(1-24)根据相对误差定义可得出仪器工作线路的相对误差 δ 为:

$$\delta = \frac{S_2 \Delta x_2 + S_3 \Delta x_3 + \dots + S_n \Delta x_n}{S_1 \Delta x_1} \quad (1-25)$$

x_1 为工作参数。

S_1 为工作灵敏度。

x_n 为附生参数。

S_n 为附生灵敏度。

由式可见,对仪器理想的是有最大的工作灵敏度和最小的附生灵敏度。可以用不同途径提高仪器灵敏度,如果这时工作灵敏度和附生灵敏度同时正比例提高,仪器相对误差不变。灵敏度提高,仪器价格昂贵,操作复杂,抗干扰性能差,这些因素对陆上实验室来说可能问题不大,但对船上来说,各种条件都不如陆地,如过分追求仪器的高灵敏度,由于不可预料某些附生灵敏度的偶然提高,反而提高了仪器的相对误差。因此要根据实际测量的对象和仪器工作条件选择合适的仪器。

1.4 调查的实施

在一个航次调查开始前,要进行背景调查,要了解在该海区过去调查的站位、项目和方法,这样才能避免重复劳动和保证资料的可比程度。

把一切能在陆上作好的准备工作都准备好,要知道同样一项工作,在海上要比在陆上花费更多的精力。精确计算好所需的试剂量,再考虑到意外情况乘上保险系数,带够合适的试剂。开航前要检查好仪器,固定好各种仪器和器皿。

根据分析的项目确定采水器的种类和体积,最好是采水的同时测温,但南森采水器的体积是有限的,一般不超过二立方分米。选定采水器后,要计算好每个分析项目所需采水的量(包括洗涤用)。

确定观测层次。对深海调查,因为观测层次多,2000米观测层次就有18—20个标准观测层次,悬挂采水器时就得考虑钢丝绳的负荷。悬挂采水器的个数可由下式计算:

$$\text{采水器个数} = \frac{K \cdot \text{断裂负荷} - \text{放出钢丝绳自重}}{\text{单个采水器重}} \quad (1-26)$$

K 为钢丝绳负荷的安全系数,它与钢丝绳的新旧、保养的好坏、有无外伤等有关,同时也与工作时船的摇晃程度,海流大小等有关,一般 K 值取 0.3 左右。单个采水器重和钢丝绳重一般是指在水中重量,因为它们露在水面部分是不多的。钢丝绳对海上仪器的安全关系重大,因

此一定要重视对钢丝绳的保养,用完后一定清洗、擦干,涂上黄油。使用钢丝绳千万不要发生扭转、打结等,否则就会使钢丝绳外伤或者使得使锤下滑不顺,造成采样失败。

在深海调查如层次过多,视情况分二次采水,这时一般先采上层的,然后再采下层的,因为深层水化学组分的空间变化远比表层小,船舶的飘移,对深层水的采样影响不大。

现场采水一定要避免现场海水受到污染和扰动。但调查船本身就是一个污染源和搅拌器,首先要控制船本身的排污。采水要在船的向风面,而且要在船停稳后过一些时间再采样。某些项目的分析,如氨,即使水样拿到船上进行分析,也会受到污染。采水器把水样采到船上后,立即进行各个分析项目的分样,要按照各个被分析的化学要素的化学或物理特性决定分样先后次序,容易起变化的组分要先分样,如溶解氧就要首先分样。

分样瓶要洗涤干净,新的瓶要用海水浸泡一天以上才能使用。分样后最好是马上进行分析,需要保存的要进行组分的固定。样品最好保存在冰箱中,如没条件应存放在避阳光直射、温度变化不大的地方。分样瓶的瓶号要清晰、不易脱落,分样时要严格进行水样登记。各个要素贮存参看有关章节。

1.5 调查结果分析的一般原则

分析工作者用分析结果与真实值相符合程度,用重复测定中各次测定结果的相符合程度来评价他的分析工作。即便是最好的分析方法、最熟练的分析人员,其分析结果的相符合程度也不会完全一致的,总会发生误差。

1.5.1 测量误差的分类

按照误差的最基本性质和特点,可把误差分成二类。

1.5.1.1 系统误差

分析过程中所产生的误差,其值是恒定不变的,或者是按一定规律变化的,称为系统误差。人们往往误认误差值恒定的是系统误差,这是片面的,比如深海调查采水器水样数目较多时,从第一个采水器分样到最后一个采水器分样,需要一段时间,在这段时间内组分会发生一些变化,显然,这时系统误差是变化的,是时间的函数。产生系统误差的原因是经常性的、重复出现的,对分析结果影响是固定的或有规律的,系统误差主要来源包括分析方法本身固有的误差(如用锌还原法测硝酸盐时还原不完全;测定氨时氨的氧化不完全等)。仪器和试剂的误差(如试剂和纯水中的杂质的影响)。操作误差(如溶解氧水样分样操作)等等。

系统误差的出现是有规律的,其产生原因是可知的或能掌握的,因此可以尽可能预见各种系统误差的来源,并设法消除其影响,或者估计出未能消除的系统误差的值,通过订正值给予消除,因此系统误差的处理,一般是属于技术上的问题,它的消除很大程度取决于分析者的经验,知识和操作技巧。常用的方法有:

对照试验:用可靠的分析方法对照,用已知结果的标准试样(包括标准加入法)对照,或者由不同的实验室、不同的分析人员进行对照等。

空白试验:按照同样的分析条件和操作步骤,分析不含被测组分的样品,得出结果为空白值,作为分析样品结果的空白订正值。

校正:对仪器来说,往往是通过检定,用校正值的方式加入到测量值中来消除系统误差。

上述的这些方法,对单纯的水样分析,消除系统误差往往是行之有效的,但对海水化学要素的调查来讲,问题却是比较复杂的。一个水样离开现场后,会发生许多难以估计的变化,因为水样的真值一般是未知的,那么检测偏离真值的系统误差就很困难了。在海洋,能够重复第二次采到原来的水样,是很困难的,因为船的飘移、采样深度的不确定、海水的运动等因素是难以控制的,只有当该被测化学组分在一个巨大水体中分布均匀,并且不随时间有可觉察的变化时,这才适合进行仪器的校准,在一些大洋深层水中盐度和位温之间的关系,就符合这样的条件(如 Reed 1969 年对太平洋的研究),因此可用于对盐度测定装置进行校准。但对多数的化学组分,这样的地区是很少的。

如果在分析中存在着某些系统误差,而这些误差我们又不知道,就会严重影响测量的结果。有规律的系统误差,不一定能通过对测量数据的统计处理来发现它的存在与否,特别是为固定值的系统恒差,仅凭数据的统计处理是既不能发现,也不能消除的。海上调查与陆上一般化学分析不同之处,就是在现场工作条件,善于识别和估计系统误差。

1.5.1.2 随机误差

随机误差又称偶然误差。它是指无法确定其变化规律的随机变化的那部分误差,它的来源是一时难于觉察的,如外界条件的偶然波动、仪器及分析人员的操作等的某些微小变化。在任何的一次分析中,随机误差都是不可避免的,而且在同一条件下重复进行的各次分析中,随机误差的出现及其大小、正负都不一定。利用概率论的一些理论和统计学的一些方法,可以掌握随机误差的若干规律,确定随机误差对分析结果的影响,并通过对分析数据的适当处理尽可能消除其影响。

在海洋调查分析中出现的随机误差,绝大多数是服从正态分布规律的(即高斯分布)。其分布函数:

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1-27)$$

正态分布的随机误差特点是绝对值相等的正误差和负误差出现概率相同,当测量次数无穷大时,误差的代数和趋于零。绝对值小的误差出现几率大,绝对值大的误差出现几率小。很大的误差出现的几率近于零。

式中 μ 是总体平均值(子样的母体),如果系统误差很小时, μ 即真值。 σ^2 是总体方差,

σ 是标准偏差(均方差)。 σ 是一个很有用的量,它表征了分析结果的离散程度。见图1.1。 σ 愈小,正态分布曲线愈尖。小误差出现的几率愈大, σ 表征了分析的精密性。

1.5.1.3 疏忽误差(差错)

这是由于分析过程中操作错误而造成的,常表现为巨大的误差,故亦称巨差,这种误差应弃而不用。

系统误差和随机误差之间并没有不可逾越的鸿沟,它们之间的划分决定于人们对误差

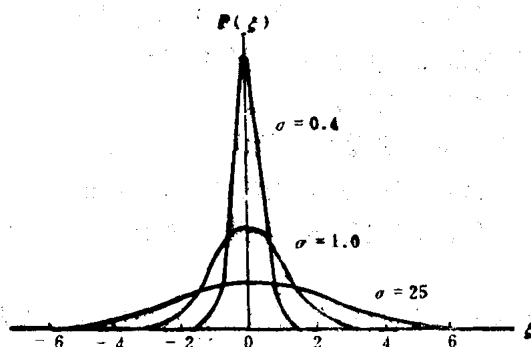


图 1.1 正态分布

的来源及其变化规律的认识,但在进行误差综合时,系统误差是通过代数和综合的,偶然误差是通过平方和综合的,因此,如何根据海上调查实践区分这两类误差是很重要的。

1.5.2 误差的表示方法

1.5.2.1 误差和偏差

i. 测得值 x 与真值 A_0 之差称为绝对误差 Δx 。

$$\Delta x = x - A_0 \quad (1-28)$$

绝对误差和相对参考值之比百分数称相对误差。相对参考值为真值，求得为实际相对误差。

$$\text{实际相对误差} = \frac{\Delta x}{A_0} \times 100\% \quad (1-29)$$

一般电工仪表相对参考值取满刻度值 $x_{\max}$ 。

$$\text{额定相对误差} = \frac{\Delta x}{x_{\max}} \times 100\% \quad (1-30)$$

而电子仪器则选测得值 x 为相对参考值。

$$\text{标称相对误差} = \frac{\Delta x}{x} \times 100\% \quad (1-31)$$

误差是衡量分析准确度高低的尺度。

ii. 偏差是指单次测量结果与几次测量结果算术平均值之差，它是衡量分析精密度高低的尺度。同样，偏差也可分绝对偏差和相对偏差。

1.5.2.2 平均偏差

平均偏差是各次测定值与其算术平均值之差绝对值的平均数。

$$\text{平均偏差} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1-32)$$

n 为测定次数， x_i 为各次测定值。

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-33)$$

1.5.2.3 标准偏差

各次测定值 x_i 与其总体平均值 μ 之差的平方的平均值称为方差，以 σ^2 表示。

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2 \quad (1-34)$$

方差的平方根称标准偏差或均方差。

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2} \quad (1-35)$$

标准偏差的大小是分析操作精密度的度量。误差在某一区间 $\pm k\sigma$ 出现的几率与标准偏差的大小密切相关。

标准偏差计算式中， μ 是总体平均值，而通常实际分析工作中通常只能做有限次的测定，因此不用 μ 而用有限次测定的平均值 $\bar{x}$ ，这时得到的子样方差和标准偏差用 S^2 和 S 表示：

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (1-36)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-37)$$