

成都工学院图书馆

328859

基本馆藏

# 海水分析化学

陈国珍 主编

科学出版社

# 海 水 分 析 化 学

陈 国 珍 主 编

科 学 出 版 社

1 9 6 5

## 內 容 簡 介

本书搜集了海水中氯度与盐度、溶解氧、硫化氢、氨离子浓度、碱度、氨、亚硝酸盐、硝酸盐、磷酸盐、活性硅酸盐、硫酸盐、硼酸盐、溴离子、钠离子、钾离子、镁离子、钙离子等十七个项目的旧分析方法,并作了较详细的综述和评论,使读者对海水的分析方法有一较完整的概念,以利于我国海洋调查及研究工作的开展。对每个项目各推荐一种至三种较好的方法,对每种方法均进行验证试验,提出修正意见,并制订出可靠的操作步骤,使能适用于我国海水的分析工作。

本书可作为海水分析工作者的指导书和参考书,并可作为有关的高等院校的海水分析化学教学参考书。

## 海 水 分 析 化 学

陈 国 珍 主 编

\*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 117 号

北京市书刊出版业营业许可出字第 061 号

商务印书馆上海印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1965 年 8 月 第 一 版

开本: 850×1168 1/32

1965 年 8 月 第一次印刷

印张: 12 15/16

精装: 0001—1,550

插页: 3

平装: 0001—1,250

字数: 342,000

统一书号: 13031·2085

本社书号: 3183·13—4

定价: [科七] 精装本 2.70 元  
平装本 2.20 元

# 目 录

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 第一章 緒論 .....                    | 1  |
| § 1.1 海水分析的意义和特点 .....          | 1  |
| § 1.2 海水的組成 .....               | 2  |
| § 1.3 海水分析化学发展概况及其存在问题 .....    | 5  |
| § 1.4 海水化学分析工作者須知 .....         | 9  |
| 参考文献 .....                      | 15 |
| 第二章 海水盐度和氯度的測定 .....            | 17 |
| § 2.1 海水的盐度和氯度及其在海洋学上的意义 .....  | 17 |
| § 2.2 海水氯度与盐度的測定方法 .....        | 19 |
| § 2.3 Mohr-Knudsen 法驗證試驗 .....  | 29 |
| § 2.4 Mohr-Knudsen 法操作步驟 .....  | 34 |
| § 2.5 Fajans 法驗證試驗 .....        | 41 |
| § 2.6 Fajans 法操作步驟 .....        | 45 |
| § 2.7 电位滴定法的驗證試驗 .....          | 47 |
| § 2.8 电位滴定法操作步驟 .....           | 51 |
| 参考文献 .....                      | 57 |
| 第三章 海水中溶解氧的測定 .....             | 61 |
| § 3.1 海水中的溶解氧及其在海洋学上的意义 .....   | 61 |
| § 3.2 海水中溶解氧的測定法 .....          | 62 |
| § 3.3 碘量法(Winkler 法)的驗證試驗 ..... | 65 |
| § 3.4 碘量法的操作步驟 .....            | 68 |
| 参考文献 .....                      | 74 |
| 第四章 海水 pH 值的測定 .....            | 77 |
| § 4.1 海水的 pH 值及其在海洋学上的意义 .....  | 77 |
| § 4.2 海水 pH 值的測定法 .....         | 78 |
| § 4.3 电测法与比色法的驗證試驗 .....        | 83 |
| § 4.4 电测法操作步驟 .....             | 91 |

|                                               |     |
|-----------------------------------------------|-----|
| § 4.5 比色法操作步驟 .....                           | 95  |
| 参考文献 .....                                    | 99  |
| 第五章 海水碱度的測定 .....                             | 101 |
| § 5.1 海水的碱度及其在海洋学上的意义 .....                   | 101 |
| § 5.2 海水碱度的測定法 .....                          | 102 |
| § 5.3 酸直接滴定法的驗證試驗 .....                       | 106 |
| § 5.4 酸直接滴定法操作步驟 .....                        | 109 |
| § 5.5 pH 測定法驗證試驗 .....                        | 114 |
| § 5.6 pH 測定法操作步驟 .....                        | 115 |
| 参考文献 .....                                    | 118 |
| 第六章 海水中氨的測定 .....                             | 120 |
| § 6.1 海水中的无机氮及其在海洋学上的意义,海水中氨含量<br>分布与变化 ..... | 120 |
| § 6.2 海水中氨的測定法 .....                          | 121 |
| § 6.3 Wattenberg 直接比色法的驗證試驗 .....             | 124 |
| § 6.4 Wattenberg 直接比色法的操作步驟 .....             | 125 |
| 参考文献 .....                                    | 128 |
| 第七章 海水中亚硝酸盐的測定 .....                          | 130 |
| § 7.1 海水中亚硝酸盐的含量分布与变化 .....                   | 130 |
| § 7.2 海水中亚硝酸盐的測定法 .....                       | 130 |
| § 7.3 对氨基苯磺酸- $\alpha$ -萘胺法的驗證試驗 .....        | 131 |
| § 7.4 对氨基苯磺酸- $\alpha$ -萘胺法的操作步驟 .....        | 135 |
| 参考文献 .....                                    | 138 |
| 第八章 海水中硝酸盐的測定 .....                           | 140 |
| § 8.1 海水中硝酸盐的含量分布与变化 .....                    | 140 |
| § 8.2 海水中硝酸盐的測定法 .....                        | 140 |
| § 8.3 鋅还原法的驗證試驗 .....                         | 147 |
| § 8.4 鋅还原法操作步驟 .....                          | 152 |
| § 8.5 极譜法驗證試驗 .....                           | 154 |
| § 8.6 极譜法操作步驟 .....                           | 159 |
| 参考文献 .....                                    | 163 |
| 第九章 海水中可溶性无机磷酸盐的測定 .....                      | 167 |

|        |                                                            |     |
|--------|------------------------------------------------------------|-----|
| § 9.1  | 海水中的磷酸盐及其在海洋学上的意义 .....                                    | 167 |
| § 9.2  | 海水中可溶性无机磷酸盐的测定法 .....                                      | 168 |
| § 9.3  | 以二氧化锡作为还原剂的磷钼蓝法的验证试验 .....                                 | 173 |
| § 9.4  | 以二氧化锡作为还原剂的磷钼蓝法的操作步骤 .....                                 | 177 |
| § 9.5  | 以抗坏血酸作为还原剂的磷钼蓝法的验证试验 .....                                 | 184 |
| § 9.6  | 以抗坏血酸作为还原剂的磷钼蓝法的操作步骤 .....                                 | 186 |
|        | 参考文献 .....                                                 | 187 |
| 第十章    | 海水中活性硅酸盐的测定 .....                                          | 191 |
| § 10.1 | 海水中的活性硅酸盐及其在海洋学上的意义 .....                                  | 191 |
| § 10.2 | 海水中活性硅酸盐的测定法 .....                                         | 192 |
| § 10.3 | 硅钼黄法的验证试验 .....                                            | 196 |
| § 10.4 | 硅钼黄目视比色法操作步骤(根据 Исаева 提出的 Dienert-Wandenbuleke 改进法) ..... | 199 |
| § 10.5 | 硅钼蓝法的验证试验 .....                                            | 203 |
| § 10.6 | 硅钼蓝法的操作步骤 .....                                            | 207 |
|        | 参考文献 .....                                                 | 209 |
| 第十一章   | 海水中硫酸盐的测定 .....                                            | 213 |
| § 11.1 | 海水中的硫酸盐及其在海洋学上的意义 .....                                    | 213 |
| § 11.2 | 海水中硫酸盐的测定法 .....                                           | 214 |
| § 11.3 | 络合滴定法的验证试验 .....                                           | 218 |
| § 11.4 | 络合滴定法操作步骤 .....                                            | 219 |
| § 11.5 | 联苯胺法验证试验 .....                                             | 222 |
| § 11.6 | 联苯胺法操作步骤 .....                                             | 223 |
|        | 参考文献 .....                                                 | 225 |
| 第十二章   | 海水中硫化氢的测定 .....                                            | 228 |
| § 12.1 | 海水中的硫化氢及其在海洋学上的意义 .....                                    | 228 |
| § 12.2 | 海水中硫化氢的测定法 .....                                           | 229 |
| § 12.3 | 碘量法的验证试验 .....                                             | 231 |
| § 12.4 | 碘量法操作步骤 .....                                              | 232 |
|        | 参考文献 .....                                                 | 239 |
| 第十三章   | 海水中硼酸的测定 .....                                             | 241 |
| § 13.1 | 海水中的硼酸及其在海洋学上的意义 .....                                     | 241 |

|             |                              |            |
|-------------|------------------------------|------------|
| § 13.2      | 海水中硼酸的測定法 .....              | 242        |
| § 13.3      | 甘露醇直接滴定法的驗證試驗 .....          | 244        |
| § 13.4      | 甘露醇直接滴定法的操作步驟 .....          | 248        |
| § 13.5      | 極譜法驗證試驗 .....                | 251        |
| § 13.6      | 極譜法操作步驟 .....                | 253        |
|             | 参考文献 .....                   | 255        |
| <b>第十四章</b> | <b>海水中溴的測定 .....</b>         | <b>258</b> |
| § 14.1      | 海水中的溴及其在海洋学上的意义 .....        | 258        |
| § 14.2      | 海水中溴的測定法 .....               | 258        |
| § 14.3      | 碘量法的驗證試驗 .....               | 262        |
| § 14.4      | 碘量法的操作步驟 .....               | 263        |
| § 14.5      | 極譜法驗證試驗 .....                | 266        |
| § 14.6      | 極譜法操作步驟 .....                | 267        |
|             | 参考文献 .....                   | 269        |
| <b>第十五章</b> | <b>海水中鉀的測定 .....</b>         | <b>271</b> |
| § 15.1      | 海水中的鉀及其在海洋学上的意义 .....        | 271        |
| § 15.2      | 海水中鉀的測定法 .....               | 271        |
| § 15.3      | 四苯硼化鉀重量法及容量法的驗證試驗 .....      | 277        |
| § 15.4      | 四苯硼化鉀重量法及容量法的操作步驟 .....      | 279        |
| § 15.5      | 亚硝酸鈷鈉鉀容量法的驗證試驗 .....         | 282        |
| § 15.6      | 亚硝酸鈷鈉鉀容量法的操作步驟 .....         | 285        |
| § 15.7      | 火焰光度法連續測定海水中鉀、鈉、鈣的驗證試驗 ..... | 288        |
| § 15.8      | 火焰光度法連續測定海水中鉀、鈉和鈣的操作步驟 ..... | 293        |
|             | 参考文献 .....                   | 297        |
| <b>第十六章</b> | <b>海水中鈉的測定 .....</b>         | <b>300</b> |
| § 16.1      | 海水中的鈉及其在海洋学上的意义 .....        | 300        |
| § 16.2      | 海水中鈉的測定法 .....               | 301        |
| § 16.3      | 乙酸鈾酰鋅重量法的驗證試驗 .....          | 304        |
| § 16.4      | 乙酸鈾酰鋅重量法的操作步驟 .....          | 305        |
| § 16.5      | 焦銻酸二氫二鉀容量法的驗證試驗 .....        | 307        |
| § 16.6      | 焦銻酸二氫二鉀容量法的操作步驟 .....        | 311        |
|             | 参考文献 .....                   | 314        |

|                                                   |     |
|---------------------------------------------------|-----|
| 第十七章 海水中“鈣含量”的測定 .....                            | 316 |
| § 17.1 海水中的鈣及其在海洋學上的意義 .....                      | 316 |
| § 17.2 海水中“鈣含量”的測定法 .....                         | 317 |
| § 17.3 草酸鹽重量法的驗證試驗 .....                          | 320 |
| § 17.4 草酸鹽重量法的操作步驟 .....                          | 321 |
| § 17.5 高錳酸鉀法的驗證試驗 .....                           | 324 |
| § 17.6 高錳酸鉀法的操作步驟 .....                           | 325 |
| § 17.7 絡合滴定法的驗證試驗 .....                           | 327 |
| § 17.8 絡合滴定法的操作步驟 .....                           | 329 |
| 參考文獻 .....                                        | 330 |
| 第十八章 海水中鎂的測定 .....                                | 332 |
| § 18.1 海水中的鎂及其在海洋學上的意義 .....                      | 332 |
| § 18.2 海水中鎂的測定法 .....                             | 332 |
| § 18.3 磷酸銨鎂重量法的驗證試驗 .....                         | 336 |
| § 18.4 磷酸銨鎂重量法的操作步驟 .....                         | 337 |
| § 18.5 海水中鈣-鎂總量絡合滴定法的驗證試驗 .....                   | 340 |
| § 18.6 海水中鈣-鎂總量絡合滴定法的操作步驟 .....                   | 341 |
| § 18.7 螢光法的驗證試驗 .....                             | 343 |
| § 18.8 螢光法的操作步驟 .....                             | 344 |
| 參考文獻 .....                                        | 346 |
| 附 錄 .....                                         | 348 |
| 附表 1 Knudsen 海水氯度查算表 .....                        | 348 |
| 附表 2 Cl, S, $\sigma_0$ 和 $\rho_{17.5}$ 值對照表 ..... | 361 |
| 附表 3 McGary 表 .....                               | 384 |
| 附表 4 氧在不同溫度和氯度的海水中的飽和含量表 I——以毫克<br>原子/升表示 .....   | 388 |
| 附表 5 氧在不同溫度和氯度的海水中的飽和含量表 II——以毫<br>升/升表示 .....    | 390 |
| 附表 6 硼酸緩沖溶液配制表(Palitzsch) .....                   | 392 |
| 附表 7 甲酚紅、麝香草酚藍指示劑在應用硼酸鹽緩沖溶液時 pH<br>的鹽度誤差校正値 ..... | 392 |
| 附表 8 硼酸鹽緩沖溶液色階的 pH 值校正到 18°C 時的溫度校正               |     |

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| 值 $\Delta\text{pH}_b$ .....                                                | 393 |
| 附表 9 比色时缓冲溶液和水样温度差对 pH 的校正值<br>$\alpha(t_b - t'_w)$ .....                  | 393 |
| 附表 10 比色时水样温度和现场水温之差对 pH 的校正值<br>$\gamma(t'_w - t_w)$ .....                | 394 |
| 附表 11 现场 pH 值校正到 $0^\circ\text{C}$ 时海水的真正 pH 值的温度校正<br>系数 $\gamma$ 值 ..... | 395 |
| 附表 12 由 pH 值转换为氢离子活度表 .....                                                | 396 |
| 附表 13 碱度测定的系数 .....                                                        | 397 |
| 附表 14 碱度计算表 .....                                                          | 397 |
| 附表 15 用 Deniges-Atkins 的钼酸盐方法比色测定磷时盐度的校正 .....                             | 398 |
| 附表 16 用 Dienert-Wandenbuleke 的钼酸盐方法比色测定硅时<br>盐度的校正 .....                   | 398 |
| 附表 17 人工海水的几种不同配方 .....                                                    | 399 |
| 附表 18 国际原子量表 .....                                                         | 400 |
| 附表 19 四位对数表 .....                                                          | 401 |
| 附表 20 逆对数表 .....                                                           | 403 |
| 編后記 .....                                                                  | 405 |

# 第一章 緒 論

## § 1.1 海水分析的意义和特点

海洋科学是以一个具体空間地区为研究对象，研究发生在該空間地区的有关水文的、气象的、物理的、化学的、生物的和地质的現象及其基本变化規律，因而对所研究的海区必須累积大量的实际調查資料。整个海洋从化学工作者看来是一个巨大的化学体系，在这样一个巨大的体系中，各方面的性质、变化和現象是互相联系和互相制約着的。所以，海洋科学是一門高度实践性和高度綜合性的学科。

海水分析化学是研究海水中各組分含量的測定方法，它不仅是海洋化学的一个組成部分，而且是研究和发展海洋科学的基础之一。例如海水水体的运动規律在很大程度上决定于海水的密度，自从二十世紀初年在海洋調查工作中引用了硝酸銀容量法以測定海水氯度，通过氯度进而計算海水的盐度和密度，这种化学的氯度換算法比物理的液体比重法来得准确簡便，引起海洋工作者极大的重視。假如海水的密度計算准确度能提高一个数量級，也就是要求在海洋調查工作中氯度測定的准确度提高到十万分之二，則人类对海洋結構的認識将会更深入一步，因而可以提高人类利用、征服和改造自然的能力。其次，在海洋工作中常采用声波的傳遞来測定海洋的深度，探測魚群和沉船或潛艇等的位置，以及进行水下通訊等。由于声波在海水中的傳播速度和海水的盐度以及海水中某些化学成分含量比例有密切的关系，只有掌握了該海区的化学結構之后才能更准确地掌握声波的傳播情况。此外，海洋水产的研究，如魚群預报，海区生物生产力的变化規律的掌握以及水产

养殖的科学管理等均和某些称为“生原要素”(即营养盐)的含量、分布和轉移循环規律的調查研究分不开的。总之,海洋的各分支学科都对海水組成的測定提出了迫切的要求。

海洋面积占全球面积的 70%, 平均深度达 3800 米, 而海水又是在不停地运动着, 所以对各海区水体結構的調查研究, 势必要靠許多观察站进行定时的或連續的調查, 因此分析工作量是十分巨大而煩杂的, 因而要求分析方法要快速簡便。同时世界各大洋的海水經年累月在不断地混合交換着, 一般化学組成的結構比較均匀, 变化也較緩和。要測出这样微弱变化的差异, 就必须对分析方法的准确性和灵敏性提出更高的要求。

从化学本身来看, 海水是一种濃的电解质溶液, 大洋海水的离子强度約为 0.7。海水組成复杂多样, 已知含有 58 种元素, 包括各种有机和无机可溶性和悬浮的物质, 所以海水又是一个复杂的多組分的多相体系, 且各組分之間含量相差甚为悬殊, 如 Cl 的含量約为海水总量的 19%, Na 含量約为 10.5%, 而含量在海水总量  $10^{-4}\%$  以下的元素达四十余种, 其中 Ra 含量仅占海水总量的  $10^{-13}\%$ 。这些特性都增加了海水中組分含量測定的复杂性。这首先表现在分析过程中各种化学反应的热力学常数, 均应加以活度系数校正——即海洋調查中常用的“盐度誤差”或“盐度誤差校正”。其次, 还必须解决比色測定时的水色和浊度的校正, 干扰元素的隱蔽和分离, 水样在携带和保存过程中所含成分的“固定”等問題。海洋除了上述共性之外, 还有海区的特性, 如具体海区水体的温度、盐度、水色、浊度和特殊組分的影响和干扰, 均須加以考虑和校正。所以, 对于海水分析有其特殊的要求, 而任务是比較艰巨的。

## § 1.2 海水的組成

海水是成分复杂的电解质溶液, 在大洋水中含盐量一般为 33—37.5%, 其中主要成分 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{SO}_4^{--}$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Sr}^{++}$  及  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 的总含量大約为含盐量的 99.8—99.9%。

由实验结果得出, 无论海水(一般指大洋水及外海海水)中各种固体物质绝对含量的大小如何, 但其中几种盐类的比例却几乎是不变的, 即所谓恒比关系, 这一重要结论是由 Dittmar<sup>[1]</sup> 于 1884 年证实的。大洋海水通过环流、潮流、垂直流等运动, 继续不断地进行着混合, 即使海水由于蒸发或大气降水和大陆径流等所导致的区域差异, 也会较快地消失, 而且海水体积极大, 它所拥有的各种成分总量大得惊人, 因此, 由上述任何扰动因素所引起的对于各种主要成分相对比例的影响是比较微小的。所以海水主要成分的恒比关系的存在是个突出的基本特征。

海水的组成很复杂, 除含有各种溶解物质外, 尚含有胶体微粒、微生物及有机化合物等。按组分含量的不同, 大体可分为下列五组。

## 1. 常量元素

属于这组的元素有  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ( $\text{CO}_2$ ),  $\text{Br}^-$  及  $\text{H}_3\text{BO}_3$  等共十个。这些主要离子其含量有一定的次序, 且其比例几乎不变, 因此被称为“恒量元素”。其中  $\text{HCO}_3^-$  及  $\text{CO}_3^{--}$  的恒量性最差, 它与  $\text{Ca}^{++}$  容易产生  $\text{CaCO}_3$  沉淀或生成过饱和溶液而被生物所吸收, 且受大陆径流影响较大。常量元素在海水中的含量及其与氯度的比值列于表 1.1 中。

表 1.1 海水常量元素的含量及其和氯度的比值\*

( $\text{Cl}=19.00\%$ ,  $\rho_{20}=1.0243$ )

| 离 子                     | 含 量 (克/千克) | 与 $\text{Cl}\%$ 比值 |
|-------------------------|------------|--------------------|
| $\text{Cl}^-$           | 18.9799    | 0.99894            |
| $\text{SO}_4^{--}$      | 2.6486     | 0.1394             |
| $\text{HCO}_3^-$        | 0.1397     | 0.00735            |
| $\text{Br}^-$           | 0.0646     | 0.00340            |
| $\text{H}_3\text{BO}_3$ | 0.0260     | 0.00137            |
| $\text{Na}^+$           | 10.5561    | 0.5556             |
| $\text{Mg}^{++}$        | 1.2720     | 0.06695            |
| $\text{Ca}^{++}$        | 0.4001     | 0.02106            |
| $\text{K}^+$            | 0.3800     | 0.02000            |
| $\text{Sr}^{++}$        | 0.0133     | 0.00070            |

\* 本表数据录自参考文献 [2], 147 页。

## 2. 营 养 要 素

属于本组的营养要素有氮( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  及  $\text{NO}_2^-$ )、磷、硅(活性硅), 还有铁、锰、铜等. 前者为主要营养盐, 后者称微量金属营养盐. 他们的含量随生物的活动(繁殖和死亡)而起很大的变化. 其含量范围列于表 1.2 中.

表 1.2 营养要素含量表

| 名 称    | 含 量                        | 名 称    | 含 量                        |
|--------|----------------------------|--------|----------------------------|
| 硝酸盐-氮  | 0—50 毫克-原子/米 <sup>3</sup>  | 活性硅-硅  | 0—200 毫克-原子/米 <sup>3</sup> |
| 亚硝酸盐-氮 | 0—2.0 毫克-原子/米 <sup>3</sup> | 铁(可溶性) | 0—20 毫克/米 <sup>3</sup>     |
| 铵-氮    | 0—3.5 毫克-原子/米 <sup>3</sup> | 锰      | 0—10 毫克/米 <sup>3</sup>     |
| 磷酸盐-磷  | 0—2.0 毫克-原子/米 <sup>3</sup> | 铜      | 0—10 毫克/米 <sup>3</sup>     |

\* 氮、磷、硅的数据选自参考文献[3]; 铜、铁、锰的数据选自参考文献[4].

## 3. 微 量 元 素

本组元素数目很多, 但总量却非常少, 仅占总盐量的 0.1% 左右, 其含量列于表 1.3 中.

表 1.3 微量元素的含量\*

| 元素 | 含量(毫克/米 <sup>3</sup> ) | 元素 | 含量(毫克/米 <sup>3</sup> )                   | 元素 | 含量(毫克/米 <sup>3</sup> ) |
|----|------------------------|----|------------------------------------------|----|------------------------|
| Al | 0—10                   | Au | 0—0.004                                  | Sc | 0.04                   |
| As | 2.4—6.6                | I  | 50—61                                    | Se | 4—6                    |
| Sb | <0.5                   | La | 0.3                                      | Ag | <0.4—2.9               |
| Ba | 30—90                  | Pb | 5—0.03                                   | Tl | <0.01                  |
| Bi | 0.02                   | Li | 170                                      | Th | 0.001—0.07             |
| Cd | 0.032—0.057            | Hg | 0.03                                     | Sn | <5                     |
| Cs | 0.42—4.3               | Mo | 9—16                                     | Ti | 1—9                    |
| Ce | 0.4                    | In | <20                                      | W  | 0.09—0.10              |
| Cr | 0.04—2.5               | Nb | 0.01                                     | U  | 1—3                    |
| Co | 0.3—0.67               | Ni | 0.7—3.0                                  | V  | 2.4—7                  |
| F  | 770—1400               | Rn | 0—22×10 <sup>-10</sup> 居里/米 <sup>3</sup> | Y  | 0.3                    |
| Ga | 0.03—0.5               | Ra | 0.035—1.7×10 <sup>-7</sup>               | Zn | 1.3—21                 |
| Ge | 0.07                   | Rb | 102—400                                  | Zr | <337                   |
|    |                        |    |                                          | Be | 0 0006                 |

\* 本表数据选自参考文献[5], [6].

## 4. 溶解气体

海水中溶有大气中所含有的各种气体,除了氮和氧之外,大气中含量最多的气体  $\text{CO}_2$  在海水中的含量也很高,它主要以碳酸盐和碳酸氢盐的形式存在。在稀有气体中,氢、氦、氩、氙也都能在海水中找到,无疑地,海水中也含有少量的氫。在某些海区或孤立的海盆的海水中有游离的硫化氢存在。

海水中溶解的气体(主要是指  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ )的含量将随温度、盐度、深度及經緯度而不同,且受到生物作用以及海流运动的混合过程等因素的显著影响。

## 5. 有机物质

海水中的有机物包括活的和死的生物体上的有机物,悬浮有机物及水溶性的有机物。从化学观点看,它们主要包括碳水化合物、脂肪、蛋白质及元素有机化合物等,种类繁多,目前还不能进行直接测定。已测定的项目有耗氧量、总有机碳(以上二项是間接测定溶解和悬浮有机质总量)、脂质(lipid)、碳水化合物、有机磷、有机氮、蛋白质及甲壳质(chitin)等。海水中有有机物的含量和組成与盐度一样可作为区别海水的性质的基本要素。有机物对海水的物理性质和水色、透明度、表面活性和波的形成都有显著的影响。对海水中的化学組成如气体、难溶的化合物和某些金属的盐类的溶解度和存在形式也都有影响。

### § 1.3 海水分析化学发展概况及其存在问题

海水分析化学这门分支学科是随着海洋学的发展而形成的,而且随着分析化学的发展而有所提高。

自十九世紀末叶到二十世紀初期,海水分析主要在于解决海水某些主要組成及海洋生原要素的測定方法。所采用的方法以容量法和比色法为主。因容量法具有手續簡便、精密度准确度良好及适于船上工作等优点;而比色法則适宜于含量微少的組分的測定。

其中某些方法經過多年在实际工作中考驗和改进提高,已成为众所周知的經典方法,被选載于某些海水分析书籍中<sup>[3,7,8]</sup>,例如 Mohr-Knudsen 法之用于氯度測定和碘量法之用于溶解氧測定. 比色法中如硅钼黄法測硅、磷钼藍法測磷及比色法測定海水的 pH 值也都漸趋成熟.

对于海水中常量元素的測定,重量法虽具有准确度高的优点,但因手續繁雜、時間冗长,且不适于船上应用,除某些測定法一时尚不易找到更为良好的方法,因而还在繼續使用或作为核對的方法外,已日漸被其他方法所替代. 目前仍在繼續使用的計有草酸鈣法測定鈣、磷酸鉍鎂法測定鎂及乙酸鈷酰鋅鈉法測定鈉. 此外,四苯硼化鉀法測定鉀則为近年来新建立的方法.

自乙二胺四乙酸及金属指示剂之导入分析化学中,廿余年来因絡合滴定法簡便快速而且准确,在各方面应用甚广. 在海水分析中,絡合滴定法曾用以測定鈣鎂含量及鈣含量. 但在鈣含量的測定中,因指示剂不够理想,方法誤差过大,致使絡合滴定法未被广泛应用于海水中鈣、鎂的測定. 最近在采用鈣試剂作为絡合滴定法測定鈣的指示剂后,准确度、精密度均有显著的提高. 鎂含量虽須由鈣鎂含量及鈣含量的差額得来,但两种測定費时不长,所求得鎂含量的誤差小于 0.5%,此法在海水分析中有被推广的可能<sup>[9]</sup>. 近年来絡合滴定法也曾被应用于海水中硫酸盐的測定<sup>[10]</sup>,系在試样中加入过量的  $\text{Ba}^{++}$  溶液,以鉻黑 T 和甲基紅为指示剂,以 EDTA-鎂盐溶液回滴,終点明銳,准确度及精密度尚佳.

由于碱金属及碱土金属的原子可被可燃性气体激发而发生特征光譜,由特征光譜的强度可以測定这些元素的含量,因而采用火焰光度法連續測定海水中鉀、鈉、鈣的含量成为可能<sup>[11]</sup>. 火焰光度法甚为快速,在 10—15 分钟内可完成上述三种元素的測定,但誤差高达 3% 左右,只能用于对准确度要求較低的快速分析工作.

在海水常量元素之中,有些元素,如溴离子和硼酸,含量較低,約在 0.1 克/千克以下,除可用容量法測定外,近年来均建立了极譜法<sup>[12,13]</sup>. 极譜法測定溴的准确度不如容量法,而极譜法測定硼的

准确度和容量法差不多,灵敏度高于容量法,可用于硼含量較低的海水試样。常量元素中的鋇,由于含量低微,常量分析法不易建立。在以草酸鈣法測定鈣含量时,鋇和鈣一起沉淀,所測得的实为鈣鋇含量。近年来建立光譜測定法,可以直接測定海水中鋇含量<sup>[14]</sup>。此外,光譜測定法也可用以測定海水中微量元素的鋇和鋇<sup>[15,16]</sup>。

海水中生原要素的含量一般在于 0.1 至 200 毫克原子/米<sup>3</sup>之間。因其含量低微,所以測定方法以比色法为主。其中測定  $\text{NO}_3\text{-N}$  的对氨基苯磺酸- $\alpha$  萘胺法(即所謂 Griess 法),是一个比較成熟的方法,灵敏而色度明显、稳定,已为大多数国家所引用。 $\text{NH}_4\text{-N}$  的測定一般均采用 Nessler 試剂比色,但因海水中含有大量鈣、鎂盐及氯化物,有主張先經蒸餾而后比色的,有采取加入酒石酸鉀、鈉以絡合鈣、鎂,控制試样 pH 值而直接測定的。蒸餾手續过于麻煩。直接法較為簡便,虽能满足一般海洋調查的要求,但所生成的有色化合物系以胶体状态析出,顏色不十分稳定,还不能令人滿意。海水中氨的測定,近年来虽曾提出苯酚鈉-次氯酸鈉法<sup>[17]</sup>及吡唑啉酮法<sup>[18]</sup>,但均不够理想,未見广泛应用。

海水中  $\text{NO}_3\text{-N}$  的測定是研究海区生物生产力必不可少的項目之一,但其測定方法还不够成熟,各国所采用的方法不尽相同。苏联采用二苯胺法<sup>[7]</sup>,但此法对試剂純度及操作条件要求严格,因操作条件不容易控制,所得結果常不易令人滿意。加拿大采用以硫酸肼还原  $\text{NO}_3^-$  为  $\text{NO}_2^-$ ,然后以磺胺及 N-(1-萘)-乙二胺进行比色測定<sup>[8]</sup>,此法灵敏度高、再現性好,但所需時間过长,不适于海水的快速分析。Griess 法測定亚硝酸氮是一个优良的方法,可将硝酸盐还原为亚硝酸盐而后用 Griess 法进行比色測定。此法關鍵問題在于还原剂的选择及溶液 pH 值的調节,以便使硝酸盐能尽量地被还原为亚硝酸盐而不致被还原为銨盐,而且使方法的精密度准确度良好,足以达到海水分析的要求。最近在采用鋅粒或鋅粉为还原剂、在还原及显色两个步驟采用不同酸度的工作中<sup>[19]</sup>,获得良好进展,硝酸盐氮的比色測定可以得到較為滿意的結果。

对  $\text{NO}_3\text{-N}$  的測定除用比色法以外,也曾应用極譜法<sup>[20]</sup>。 $\text{NO}_3\text{-N}$

含量少时此法未能适用，但含量大于100 毫克/米<sup>3</sup>时可得满意结果，它可弥补鋅还原法濃度范围不够高的缺点，可与比色法配合使用。

鉄、銅、錳是海洋生物营养要素，其重要性逐渐引起人們的注意。海水中鉄含量的測定初期多用硫氰酸鉀比色法<sup>[21]</sup>，近年来多采用2, 2-联吡啶比色法<sup>[22]</sup>。銅則多采用打薩脛或二乙基二硫代氨基甲酸鈉-氯仿萃取比色法<sup>[23, 24]</sup>。海水中錳的含量較微，系利用 $Mn^{++}$  对过碘酸盐与孔雀綠无色母体的氧化反应的催化作用<sup>[8]</sup> 而进行比色測定。催化法的灵敏度高，方法快速，有良好的发展前途。

海水中除含有大量的常量元素及微量的生原要素外，尚含有数目不少而其含量甚微的微量元素。在这些元素中，有些元素，例如鈾及金由于作为提取对象而受到重視；有些元素，如鉍<sup>10</sup>，鋇<sup>90</sup>，銻<sup>144</sup>，鉕<sup>147</sup>等，則由于作为海水放射性污染的研究或作为海洋沉积过程的研究而受到注意，因这些元素在海水中含量甚微，建立測定方法必須首先解决对这些元素的分离富集問題。近年来在海水中这些元素的富集及測定方面已做了一些工作<sup>[25-31]</sup>，其分离富集方法主要是共沉淀法、萃取法和离子交换色层法等。

綜上所述，近年来無論在常量元素、生原要素或微量元素的測定方面均有很大的提高，这表現在有些旧有方法在經過改进之后，准确度、精密度及灵敏度有所提高，同时建立了不少新的測定方法，使以往认为难于測定的元素能够測定，能够合乎海洋調查工作的要求。此外，在生原要素的測定中，盐度誤差校正一向被认为是一煩杂的問題，近年来在提出采用无硝酸根、无硅、无磷海水配制标准溶液以消除盐度誤差校正手續之后，得到了良好的效果<sup>[32]</sup>。

但是随着海洋科学的开展，对海水分析工作者提出更多的要求，使得海水分析工作还落后于实际工作的需要。海洋科学工作要求对許多观察站进行大量的分析工作，工作量非常龐大，因之所有海水試样应尽可能在調查船上进行分析，分析方法必須快速、准确，最好能自动記錄測定結果。在船用的測定仪器之中，如測定盐