

化學譯叢

海水化學分析指導

蘇聯國立海洋研究所編

科學出版社

海水化學分析指導

РУКОВОДСТВО ПО ХИМИЧЕСКОМУ

АНАЛИЗУ МОРСКИХ ВОД

ГИМНІЗ. 1950 г.

編者	蘇聯國立海洋研究所
翻譯者	婁康後 紀明侯 辛學毅
出版者	科學出版社
	北京東四區帽兒胡同2號
印刷者	北京新華印刷廠
發行者	新華書店

書號: 0156

1955年3月第一版

(譯) 097

1955年3月第一次印刷

(京) 0001-1,400

開本: 787×1092 1/25

字數: 160,000

印張: 10 $\frac{2}{3}$

定價: 一元八角

譯 者 前 言

本書係根據蘇聯部長會議直屬水文氣象總局國立海洋研究所所編、由沃龍科夫(П. П. Воронков)等執筆、並由列寧格勒水文氣象出版局 1950 年出版的“海水化學分析指導”(Руководство по химическому анализу морских вод)第二版譯出。

全書共分十六章。除了一般性的敘述——如研究目的、一般設備裝置、儀器校準及有關嚴冬時期進行水化學工作等——以外，計包括氮度、氧、硫化氫、pH、總鹼度、磷酸鹽、硝酸鹽、亞硝酸鹽及二氧化矽等的詳細測定方法。

書中一切敘述都是從實際工作中出發，敘述得非常具體，如：方法、步驟、操作技術、藥品的提純、船上實驗室的儀器設備等都寫得非常詳細，不僅水化學家們容易懂，就是沒有特別水化學訓練的人也能明瞭。

我國海岸線極長，近來海洋調查與研究已逐漸展開，迫切地需要統一的海水化學分析方法，以便在不同時間和不同地點所得的分析資料可作比較。所以翻譯這本書的目的主要是介紹蘇聯的先進經驗，提供給海水化學工作者們作參考。

原書內有幾處恐係印錯，我們已按照該處的意義適當地加以修正並附註在頁尾。

書中提到的幾個表格須由祖波夫(Зубов)的“海洋表”查到，但遺憾的是我們手邊沒有這本表。爲了使讀者能方便地、完整地利用本書起見，我們從其他參考資料中（名稱見書後附表）將

有關表格搜集起來附於書後備查。所附表計有：

- 1) “Cl, S, σ_0 和 $\rho_{17.5}$ 值對照表”；
- 2) 用克努德森 (Кнудсен) 滴定管測定海水氯度時滴定校正
值 K 的查算表；

3) 氧在不同溫度和氯度海水中的飽和含量表；

4) 硼砂-硼酸、緩衝混合溶液配方表。

全書譯稿均經中國科學院海洋生物研究室研究員曾呈奎同志審閱。

我們是在短期內將這本書譯出，同時由於俄文和業務水平所限，不免有很多錯誤，希望讀者多予以指正。

中國科學院海洋生物研究室	婁康後
	紀明侯
山東大學 海洋系	辛學毅

原 書 簡 評

這本“海水化學分析指導”敘述了海水中最重要的鹽類和氣體成分的現代測定方法。其目的不僅是要統一水文氣象局範圍中水化學的方法，而且是要統一船上設置條件下具有若干特殊性的分析工作方法。

本“指導”對整個分析工作和測定結果的計算方法寫得很具體明確，不僅水化學家們容易懂，就是沒有特別水化學訓練的水文學工作者們也能了解。

原 序

這本“海水化學分析指導”是沃龍科夫(П. П. Воронков)、穆茜娜(А. А. Мусина)和斯維塔舍夫(А. И. Свитащев)編寫的^①。

最初,這本“指導”是在國立水文研究所編的,曾在1941年4月出版。它的基本目的不僅要統一水文氣象局系統中所用研究海水的水化學方法,同時也要統一在船上一般所進行的一切分析工作。這樣的統一佈置工作能夠保證使各方面的研究資料得到更好的比較。這本“指導”得助於很多科學工作者——水化學家們和海洋水文氣象專家們。在指導中除對最重要的水化學測定方法作詳細敘述並提出最合理的操作方法外,同時還從海洋化學觀點介紹了若干成分的基本概念。不過關於基本分析化學原理並沒有很完善地提到,讀者可參考定量分析的專門教程。

本“指導”第一版所存冊數不多,只有限地保存在各機構的實驗室中。

戰後,海洋工作的廣闊發展,顯露了海洋化學實驗參考資料的缺乏,因此,蘇聯部長會議直屬水文氣象總局決定出版本“指導”第二版。

① 第1, 2, 3, 5, 6, 11及13章由沃龍科夫執筆,第12, 14及15章由穆茜娜執筆,第4及16章由斯維塔舍夫執筆,第7, 8, 9及10章由沃龍科夫根據文獻資料編著。書中各圖是沃龍科夫的原始圖。全書是在沃龍科夫的總指導下編著出版的。

在現在的第二版中作了若干修正，但在第一版中所敘述的水化學測定方法原理方面並沒有變動。這本“指導”曾經國立海洋研究所審閱，所提意見已在本版中經編著者加以考慮。

編者的話

這本指導的任務是在於充分詳細地敘述並統一水文氣象局範圍內所用的海水基本生物水化學因子——pH、氧、鹼度和生物營養元素的測定方法。選定這些測定主要是根據與海洋化學研究有關的各國民經濟部門的需要——主要是漁業、航海和部分海港建築與造船工作的需要(混凝土和金屬的腐蝕)。

從另一方面說,水化學測定工作的進行,無疑地與完整的海洋化學總方向有着密切的聯系,這方向明顯地指出研究和生活過程直接相聯系的因子變化。

關於統一海水化學測定方法的工作,一方面是簡單而容易解決的,像那些已經鞏固地建立起來的方法——鹽度和溶解氧的測定;但從另一方面看卻是非常複雜的,主要是 pH 的表示形式以及計算 pH 和生物營養元素測定結果的各種校正方法。

關於測定方法的選擇並沒有多大困難,因為在這方面國內與國際的實踐已有十分肯定的結果。——pH 以比色法用硼酸鹽與磷酸鹽緩衝液並用磺酞系指示劑來測定;鹼度是用稍加修改的酸定量法測定;磷酸鹽和二氧化矽分別在淺藍色磷鉬酸和黃色矽鉬酸狀態下用比色法測定;氨用酒石酸鉀鈉直接以納斯勒處理法測定;亞硝酸鹽用 α -萘胺和對-氨基苯磺酸測定。

以上這些方法在國內和國際海洋化學實踐中是一般採用的。只有硝酸鹽情形有點不同;我們是按照特羅菲莫夫(А. В. Трофимов)的二苯胺法測定,而在外國是用哈威(Гарвеи)的番木鱈鹼法或愛特肯斯(Аткинс)二苯基聯苯胺法;而特羅菲莫夫

法比上述幾個方法，特別是比哈威的方法有着顯著的優越性，因此我們以特羅菲莫夫法作為標準方法，其正確性是毫無疑問的。

複雜的情況是統一測定結果的校正方法——如分析的表示形式和鹽度及溫度校正值的引用。海水中微量元素和氣體測定結果的表示方面，國際的實踐從 1933 年開始由重量表示方法改變為毫克-原子表示方法。這種方法是 1933 年第五屆太平洋科學會議^①所推薦的，並於 1936 年在愛丁堡為國際物理海洋學會^②修正，於 1938 年被國際海洋研究委員會^③採納。

這種表示分析結果的方法，在蘇聯實踐中到現在根本沒有採用，當然，在這本指導中不會考慮到它。除了這個習慣上的理由以外，尚有在實質上的異議反對這個表示分析結果的方法。一直到現在，所有的分析工作中都以元素的絕對重量為基礎，不計算原子數，而以毫克-原子形式表示分析結果的概念，就是以原子數表示的方法，雖然它在某些情況下有相當方便，但是我們沒有充分理由把海洋化學作為例外，使海洋化學與其他科學分離開來，特別是與所有陸地水化學隔離。

- ① Carter N. M., Moberg E. G., Skogsberg T. and Thompson T. G., The Reporting of Data in Oceanographical Chemistry, Proc. 5 th. Pacific Sci. Congr. Victoria and Vancouver, B. C. Canada, 1933. III, 2123—27. Toronto and London, 1934.
- ② Jacobsen J. P., On the Nomenclature and Units for Indication of the Amount of Constituents of Sea Water, Assoc. d'Océanographie Phys., Proc. Verb., № 2, 63—67., Edinburg, 1937.
- ③ Jacobsen J. P., Buch K., Schulz B. and Wattenberg H, Nomenclature and Units for the Indication of the Constituents, of Sea Water., Cons. Perm. Internat. p. l' Exploration de la Mer, Rapp. et Proces-Verb. CVII. 3 Partie, 3—9, Copenhague, 1938.

以不同形式表示 pH 是個很大的爭論。國際海洋研究委員會(1937 年)曾推薦以氫離子濃度的真正數值表示(按我們的符號是 pH_B)，即消去溫度對指示劑離解常數變化的影響。現在我們是採用所謂帕里奇系統的 pH 表示法(按我們的符號是 pH_p)——所引用的校正是：從現場水溫減去測定時的水溫，並且由 18° 減去緩衝劑的溫度，而不消去溫度對指示劑離解常數變化的影響。這種表示 pH 的方法，雖然並不代表“現場”溫度下真正 pH 值，但較真正 pH 值 (pH_B) 具有一個很大的優點——即 pH_p 很少依賴於水溫，如果沒有其他特別情形時，基本上只是表示着游離的二氧化碳含量變化；而真正的 pH 值 (pH_B) 則依賴於溫度的程度非常大。在二氧化碳含量不變化的情況下水溫降低 10°C ，真正的 pH 值增高約 0.1。而實際上測定 pH 的基本意義就是檢查游離的 CO_2 含量，那麼用 pH_p 表示的方法其優點是很明顯的。

當然，所有真正的 pH 值是可能引用到任何一定溫度上去的，例如到 0° (pH_0)。在這種情況下，溫度的影響也是被消去的——這一次是完全被消去的。但是以 pH_p 形式表示方法有很大的優點，並且以前所有的豐富材料都是以這種形式表示 pH 的，因此，我們在這本指導中建議使用 pH_p 數值。不過，如果想要計算二氧化碳在海水中的形態或計算碳酸鈣在海水中的飽和度時，最好仍按 pH_B 形式計算。在這種情況中需要真正的 pH 值；但這樣的機會是比較少的。

在測定 pH 時，鹽差問題是個很大的爭論。最近我們將以前一直到 1939 年的一切有關鹽校正的豐富材料分析後，得出如

下結論：即國際海洋研究委員會所推薦的校正值（1937年）對於麝香草酚藍、甲酚紅與硼酸鹽是最可靠的鹽校正值——鹽度35%時為0.26 pH。這些校正值是在海水的天然碳酸鹽緩衝系統下用玻璃電極測定的，但是從前的校正值特別是布魯耶維奇（Бруевич）和斯科平澤夫（Скопинцев）的校正值（鹽度35%時為0.21 pH）是按照謝稜森（Серенсен）和帕里奇（Палич）的方法在以硼酸鹽緩衝的海水中於氫迴路中電測的。

根據估計指示劑在硼酸鹽和碳酸鹽緩衝系統中所表現的差異，這兩種測定鹽校正（硼酸鹽與碳酸鹽）的系統似乎應給予相同的結果。這樣，鹽校正的差異顯著地超過測定時可能發生的誤差，這種差異是不能以技術的原因來解釋，而應以兩種情況下的測定原理本身來解釋的。事實上應該偏重於碳酸鹽緩衝系統下的測定。

但是，因為在我們許多海洋機構中過去大部的材料是引用了布魯耶維奇與斯科平澤夫的校正值，並且由於缺少原始資料對兩種鹽校正的測定方法進行比較，以及缺少在這個問題上新的肯定，本書中仍維持以前布魯耶維奇與斯科平澤夫的鹽校正。對於溫度的校正，以及磷酸鹽與二氧化矽測定的校正也如此。

這樣看來，這本指導基本上是接受了在我們海洋化學實踐中已經習慣採用的分析結果的表示方法和處理方法，並沒有提出使它們現代化的任務。

但是這個任務是非常迫切的，應當通過初步實驗研究後提交給專門的聯合委員會討論。

布魯耶維奇（С. В. Бруевич）教授

目 錄

1. 海水化學研究的目的	1
2. 準備海水化學分析工作所需設備的一般知識	4
3. 容量器皿的校準	12
量瓶的校準 滴定管和移液管的校準	
4. 船上實驗室的裝置	21
實驗室位置的選擇 實驗室的照明 實驗桌 器皿洗滌處的裝置 蒸餾水瓶的固定裝置 測定氯度的工作地點的裝置 測定氧的工作地點的裝置 測定硫化氫時工作地點的補充裝置 測定總鹼度的工作地點的裝置 用比色法測定氫離子濃度、磷酸鹽、硝酸鹽、亞硝酸鹽和二氧化碳的工作地點的裝置	
5. 根據氯度測定鹽度	42
方法的原理 樣品的採取和保存 儀器與器皿 應用試劑 硝酸銀濃度的測定 樣品的滴定 滴定結果的計算 測定氯度的步驟	
6. 稀淡海水的鹽度測定	57
儀器與器皿 應用試劑 硝酸銀溶液滴定度的測定 樣品的滴定 測定稀淡海水氯度的步驟	
7. 溶解氧的測定	65
方法的原理 儀器與器皿 應用試劑 硫代硫酸鈉溶液當量濃度的測定 樣品中氧的測定方法 結果的計算 測定氧含量的步驟	
8. 有硫化氫存在時溶解氧的測定	84
方法的原理 應用試劑 有硫化氫存在時測定氧的方法 有	

硫化氫存在時測定氧含量的步驟

9. 硫化氫的測定 90
 硫化氫定 測定的原理 儀器與器皿 應用試劑 樣品中硫化氫的測定方法 結果的計算 測定硫化氫的步驟
 10. 氫離子濃度的測定(比色法) 104
 方法的原理 一般知識 測定方法 結果的計算 測定 pH 的步驟
 11. 總鹼度的測定(鹼儲量) 123
 方法的原理 樣品的採取 儀器與器皿 應用試劑 溶液濃度的測定 測定方法 結果的計算
 12. 磷酸鹽的測定 140
 方法的原理 儀器與器皿 應用試劑 磷酸鹽的測定方法 在混濁和帶有顏色水中磷酸鹽的測定 結果的計算 測定磷酸鹽的步驟
 13. 硝酸鹽的測定 155
 方法的原理及其應用條件 儀器與器皿 應用試劑 標準等級的配製 硝酸鹽測定的方法 測定硝酸鹽的步驟 測定方法
 14. 亞硝酸鹽的測定 170
 方法的原理 儀器與器皿 應用試劑 測定方法 結果的計算 步驟
 15. 二氧化矽的測定 180
 方法的原理 儀器與器皿 應用試劑 測定方法 在混濁和帶有顏色的水中二氧化矽的測定 結果的計算 步驟
 16. 冬季條件下水化學工作的進行 189
- 附 錄
- 普通實驗室試劑和設備一覽表 197

進行各測定所必需的化學設備一覽表(在船上實驗室 中).....	198
進行 100 次各個測定所必需的試劑一覽表(最少量)···	202

譯者附表

附表 1. 人名對照表.....	204
附表 2. 名詞對照表.....	206
附表 3. “Cl, S, σ_0 和 $\rho_{17.5}$ 值對照表”.....	208
附表 4. 用克努德森滴定管測定海水氯度時滴定校正 值 K 的查算表.....	231
附表 5. 氧在不同溫度和氯度的海水中飽和含量表···	244
附表 6. 硼砂-硼酸緩衝混合溶液配方表.....	246

1. 海水化學研究的目的

海洋研究的初期，海洋化學沒有起很重要的作用。到二十世紀初，它的作用主要在於調查那些影響水生生物生活的個別因子。當時，溶解於水中的氧曾被認為是這些因子中最重要者，因此，到二十世紀初，關於氧在海水中的分佈已經充分地積累了豐富的實際資料。

二十世紀初年，在海洋調查研究中引用了測定海水比重的新方法——化學法，主要是以測定氯離子（“氯度”）並計算“鹽度”為基礎。由於這個方法相當簡便，並且準確度很大，所以以後完全代替了液體比重法。新方法的應用不僅擴大了化學原理在海洋學中的使用範圍，而且着重指出了加強研究海水化學成分的絕對必要性。

在近十年中海洋化學在方法或在方法學方面都獲得了極深的工作基礎。除此之外，海洋化學在現在還擁有極豐富的實際資料，並且以在海水中進行的化學作用，以及和這些作用相聯系的水力學、氣象學、物理學和生物學諸現象的規律性方面的個別總結和結論來豐富了它。

這種情況使我們能夠提出一系列與一定的問題相聯系着的個別問題來解決並使其明確化。這一些一定的問題，如尋求最好的方法發展並利用海道交通；研究影響地質狀況的海洋因子；以及水產資源的利用等。這樣，現在就有充分的可能使海水化學的研究不是“一般的”，而是去追求在每種情況下明確地被提

出來的基本研究目的。並且按照這個目的來選擇最合理的觀測站的佈置以及確定爲達到該目的完全必要的海水化學分析範圍。

這本指導的範圍是適合於最低要求的測定工作的。它基本上對於按海區水化學性質來確定水團動力學與水化學環境的基本特點是足夠的。

但是，應當注意到分析的範圍僅不過是研究的富有目的性的因素之一。當然，水化學資料的處理方法是具有重要意義的，它本身可以決定最後所認識的性質。在處理資料時候，根據所提出的目的應當注重查明海洋各種因子，即一般水化學的狀況，水團動力學，以及它和氣象條件的聯系，或注重說明其規律性和生物化學作用與以上列舉諸因子的聯系，這對於滿足水生物學和水產事業的要求是必要的。

當然，在個別情況下，如必須研究一個對水化學方面完全不了解的海區時，觀測站、水層的数量和分析範圍的選擇是以能夠達到盡可能廣闊的大概認識爲目的，並決定於在該情況下的特殊計劃。

這一類計劃的特點在於：當需要研究被很少調查過的海區時按照一定系統獲得的全部可靠的水化學資料，可以提出完全確定的價值和引起大的科學興趣的。

因此，製訂一個適合於所研究海區具體情況並十分完備而有系統的水化學分析計劃是完全合理的。除去本指導中所敘述的測定工作外，最好將有機狀態的氮和磷的測定以及爲了整個化學分析所用樣品的採取都包括在內。

大體上水化學研究的進一步發展，應當轉向某一個海區的水化學環境的研究，使它與水文、氣象以及生物化學諸因子的研究相配合。若要獲知完全明顯的水化學環境的概況時，確定它由於上述因子的波動而年年所發生的變化，可能是非常有益的。與此同時，還需要調查和確定物理化學和生物化學作用的各方面及環境因子，並且需要解決與該區域水團動力學的調查以及為國民經濟任務所利用的水產資源等相聯系的部分問題。

必須記着，任何研究，只有當每個提出來要解決的問題得到預定的結果並且將這個結果與結論發表，或對海區的一切性能以報告或具體指示方式通知有關國民經濟機構，並提出一些措施，才能認為是有根據地成功了。

應該特別強調，照基本規則，應當將所有在研究時所得的資料以完全按照規定標準處理妥當的狀態有秩序地妥為保存，以便在任何時候可供有關機構利用。

當然，所有海站網和海洋調查工作都應當以絕對相同的方法進行所有海洋水化學的研究，只有這樣才能使所獲得的資料互相比較，也只有這樣才有確定的科學實踐的價值。正因如此，這本指導的目的首先就是要統一海洋水化學的工作，並且提出敘述完善的水化學方法；有了這種敘述即可使各地工作者能得到完全可靠的有關海水化學性質的知識，而以此保證結論的正確性。