

北太平洋海洋科学组织第3专刊和
国际海洋碳协调计划第8报告

Guide to Best Practices for
Ocean CO₂ Measurements

海洋二氧化碳测定 最优方法指南

陈立奇 高众勇 翻译

陈立奇 高众勇 林 奇 张介霞 校对



海洋出版社



北太平洋海洋科学组织第3专刊

国际海洋碳协调计划第8报告

海洋二氧化碳测定最优方法指南

翻 译 陈立奇 高众勇

校 对 陈立奇 高众勇 林 奇 张介霞

海洋出版社

2010年·北京

图书在版编目(CIP)数据

海洋二氧化碳测定最优方法指南 / (美)狄克生(Dickson, A. G.),
(美)萨拜因(Sabine, C. L.), (美)克利斯汀(Christian, G. R.)著;
陈立奇, 高众勇译. —北京: 海洋出版社, 2010. 7

书名原文: Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements

ISBN 978-7-5027-7779-1

I. ①海… II. ①狄… ②萨… ③克… ④陈… ⑤高…
III. ①海水—二氧化碳—测定—指南 IV. ①P734.4-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 133504 号

图字:01-2010-4973

责任编辑: 白 燕

责任印制: 刘志恒

海洋出版社 出版发行

<http://www.oceanpress.com.cn>

北京市海淀区大慧寺路 8 号 邮编: 100081

北京华正印刷有限公司 印刷

2010 年 7 月第 1 版 2010 年 7 月北京第 1 次印刷

开本: 889mm × 1194mm 1/12 印张: 13.75

字数: 196 千字 定价: 58.00 元

发行部: 6214016 邮购部: 68038093 总编室: 62114335

海洋版图书印、装错误可随时退换

译者的话

海洋碳循环是全球碳循环的重要组成部分,是影响全球变化的关键控制环节。

海洋是地球最大的碳库,是地球吸纳 CO_2 的一个重要缓冲器。研究表明,自工业革命以来,海洋吸收了人类活动排放二氧化碳总量的 30% 左右,极大地降低了大气中二氧化碳的增长速度,减缓了全球温度的升高,但同时也对海洋生态系统造成了不可逆转的负面作用。因此,研究 CO_2 在海洋中的区域性分布差异、源汇格局、迁移变化和归宿,对于预估未来大气 CO_2 增长速率、其对全球气候变化影响以及对海洋生态系统演化具有重要的意义。

国家海洋局成立应对气候变化领导小组,贯彻落实《应对气候变化国家方案》,全面启动了海洋领域应对气候变化工作,2008 年开展了我国管辖海域 CO_2 海-气交换通量的监测研究工作,以全面摸清我国近海的二氧化碳源汇时空分布格局,并把中国海的源汇格局纳入常规的断面观测内容。中国科学家正以空前的广度和深度开展从近海、大洋到极区海域的海洋碳循环观测研究工作,积极参与全球性的有关海洋碳科学的调查研究活动。

海洋 CO_2 系统是一个极其复杂的系统,研究该系统需要精确测定碳参数及其相关的众多化学物种 (Chemical Species),最新观测仪器设备技术的进步和原位采样和分析方法的提高,大大改善了海洋碳体系观测精度和碳循环准确度。在众多的采样技术和分析方法中,综合比较和集成出最优的方法,这正是我们翻译和推荐《海洋二氧化碳测定最优方法指南》一书的目的。

《海洋二氧化碳测定最优方法指南》,是在美国能源部 1994 年出版的《海水 CO_2 体系多参数分析方法手册》第二版的基础上,经过了全球海洋通量联合研究计划(JGOFS)以及世界大洋环流实验(WOCE)等重大国际项目 20 多年来的不断实践和改善基础上编写的。当然,正如作者在绪论中所表达的,本书所提供标准操作规程(Standard Operation Procedures-SOPs)等技术并非是海洋碳体系参数观测的唯一技术,它们只是代表了目前海洋 CO_2 系统观测的技术发展水平和优中选优,因此本书还为今后不断发展留下新操作规程接着排序的空间。

在此,译者感谢该书版权拥有者北太平洋海洋科学组织(PICES)同意把该书翻译成中文版本出版。参与翻译工作的还有:张远辉、杨绪林、詹力扬、汪建君、马豪、余雯、孙恒、詹建琼、徐国杰等;参与校对工作还有林红梅等。本书还得到国家自然科学基金重点项目:“白令海与西北冰洋碳通量及其对北极快速变化的响应”(编号:40531007)、国家社会公益专项:“台湾海峡大气污染物的输入及海洋生态效应”(编号:2004DIB5J178)、国际科技合作项目“中美海洋碳循环研究和海水加铁试验技术”(2009DFA22920)、国家 863 项目“极区大气环境遥感监测技术”(2008AA121703)、国家海洋局极地考察办公室对外合作项目“中美合作开展北冰洋酸化研究”(IC2010013)以及国际极地年(IPY)中国行动计划项目等的支持和资助,译者在此一并感谢。

译者

2010 年 6 月 厦门

海洋 CO₂ 测定最优方法指南

目 录

第 1 章 指南引言	1
第 2 章 海水中 CO ₂ 的溶液化学	3
1 引言	3
2 溶液中的反应	3
3 逸度	4
4 CO ₂ 体系参数分析	5
4.1 总溶解无机碳	5
4.2 总碱度	5
4.3 与海水样品平衡的 CO ₂ 逸度	5
4.4 总氢离子浓度	5
5 参考文献	6
附录 描述海水 CO ₂ 体系的等式	7
第 3 章 质量保证	15
1 前言	15
2 质量控制	15
3 质量评价	16
3.1 内部技术	17
3.2 外部技术	17
4 温度测量的校正	18
5 文件编制	19
6 参考文献	19
第 4 章 标准操作规程推荐	21
标准操作规程 1 海洋 CO ₂ 体系参数水样的采样方法	23
附录 采样瓶应该留多大的顶部空间	26
标准操作规程 2 海水中总溶解无机碳(DIC)的测定	28
附录	39
标准操作规程 3	
(1)用封闭容器滴定法来测量海水中总碱度	40
附录 1 从滴定数据用非线性最小二乘法估算 A_T	48
附录 2 Dosimat®滴管校准程序	53
(2)用开放容器滴定法来测量海水中总碱度	57
附录 Dosimat®配液器滴管校准程序	67
标准操作规程 4 与不连续海水样品平衡的空气中 CO ₂ 分压测定	71

附录	79
标准操作规程 5 连续流动海水的水 - 汽平衡器内气体中 CO_2 分压测定	80
标准操作规程 6 (1)使用玻璃 / 参比电极测定海水的 pH	91
标准操作规程 6 (2)通过使用染料指示剂 m- 甲酚紫来确定海水的 pH 值	97
标准操作规程 7 海水中溶解无机碳和总溶解氮测定	104
标准操作规程 11 重量法——对气体环路容积的校正方法	108
标准操作规程 12 重量法——对移液管体积的校正方法	111
标准操作规程 13 重量法——对容量瓶体积的校正方法	114
标准操作规程 14 库伦法测定 C_T 的标准碳酸钠溶液的配制步骤	117
标准操作规程 21 空气浮力校正方法	120
标准操作规程 22 质量控制图的绘制	125
标准操作规程 23 用于质量评估的统计技术	128
标准操作规程 24 纯 CO_2 以及空气中 CO_2 逸度的计算	136
第 5 章 物理和热力学数据	140
1 各种基本常数值	140
2 原子量	140
3 水的蒸汽压	143
3.1 纯水	143
3.2 海水	143
4 各种物质的密度	143
4.1 空气饱和水	143
4.2 海水	144
4.3 氯化钠溶液	144
4.4 25℃时 NaCl 和 HCl 的混合物	145
4.5 各种固体	145
5 CO_2 的维里系数	146
5.1 纯 CO_2 气体	146
5.2 空气中的 CO_2	146
6 盐度和海水的组成	146
6.1 海水的主要离子组成	146
6.2 简化合成海水配方	148
7 平衡常数	148
7.1 CO_2 在海水中的溶解度	148
7.2 海水中的酸碱反应	149
(1)硫酸氢根离子	149
(2)硼酸	149
(3)碳酸	150

(4)氟化氢	150
(5)磷酸	151
(6)硅酸	152
(7)水	152
7.3 氯化钠介质中的酸碱反应	153
(1)碳酸	153
(2)2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇(“TRIS”)	153
(3)水	154
8 参考文献	154

参与人员通讯录 (省略)

引用本手册时请按下列注明:

Dickson, A.G., Sabine, C.L. and Christian, J.R. (Eds.) 2007. *Guide to best practices for ocean CO₂ measurements*. PICES Special Publication 3, 191 pp.

第 1 章

指南引言

搜集大量可靠海洋碳数据是全球海洋通量联合研究计划(JGOFS)以及世界大洋环流实验(WOCE)的重要组成部分,并一直作为全球气候研究工作的基石。撰写本指南的初衷是由于受到美国能源部(DOE)组织的一个科学团队的邀请并积极参与其中。该团队开展了首次环球大洋 CO₂ 调查(DOE.1994.海水 CO₂ 体系多参数分析方法手册;第二版,A.G. Dickson 及 C. Goyet, Eds. ORNL/CDIAC-74)。该手册自出版以来已经数易其稿,目前的版本包含了绝大多数最新的关于海水 CO₂ 化学以及确定 CO₂ 体系常数的方法。本版本获得了北太平洋海洋科学组织(PICES)、国际海洋碳合作研究计划(IOCCP)、海洋研究科学委员会(SCOR)、教科文组织政府间海洋学委员会(IOC)以及美国能源部二氧化碳信息分析中心(CDIAC)的大力资助。编者尤为感谢二氧化碳信息分析中心(CDIAC)的 Alex Kozyr 和 Mikhail Krassovski,正是他们的努力工作,得以帮助我们完成对指南的修改。对本指南的引用需要署名 Dickson, A.G., Sabine, C.L. 以及 Christian, J.R. 2007 版,海洋 CO₂ 测量最优方法指南,PICES 特刊 3,191 页。

本文规程内容是经过了海洋碳科学相关团体的公开评阅和最好的实践过方法。目的是提供标准操作规程(Standard Operation Procedures-SOPs)并结合相称的质量控制设计。当然,这些技术并非是海洋碳体系参数观测的唯一技术,但是,它们却代表了目前船上观测的技术发展水平。最后,我们希望本手册能够为其他正着手分析测定海水二氧化碳体系当中的各种参数的调查者提供一个清晰而明确的帮助,并期望能够得到不断更新,以满足测定的要求。编者欢迎来自使用过程中的评论和建议,以便今后不断改进。本规程并非简单地记载着某个实验室目前正在使用的独特方法,而是提供一种标准操作规程,所记载的方式以使得任何人能够顺利运用该方法进行测定。在某些情况下,尚未达到最佳的测定手段,对于这种情况,我们采用脚注及其他提示进行标注,以区别不同操作程序。

本指南除了包括实验程序外,还提供了有关海水 CO₂ 体系溶液化学方面的知识(第二章)以及某些计算中所需要的物理学及热力学数据推荐值(第五章)。

这些知识对于理解操作程序的某些方面是必需的,因此,推荐本指南的使用者仔细阅读第 2 章的内容。同时,海洋碳化学中所使用的平衡常数在不同的 pH 标度下具有特定的数值,故使用者需谨慎,而且已出版文献上的数值,由于是在不同的标度下的情形,故会与本指南里的有所不同;因此,确保在特定计算中所有使用的常数是在同一标度下的参数,显得尤为重要。第 3 章提供了相关的质量控制测量建议。而在第 4 章中,标准操作规程被加以编号,编号 1-10 描述了采样及分析测定规程,而编号 11-20 讲的是校准规程等等,编号 21 以上讲的是计算及质量控制。编号意图是使得今后增加更多的标准操作规程留有空间。每一个操作规程均标记上了上次修改的日期以及版本号。当读者在一份报告或专业论文中引用某一标准操作规程时,我们推荐说明操作规程所用的版本号。这样,我们根据版本号便能明确地知道所提及的操作规程。我们期望本指南在不久的将来作进一步的扩展和更新,本文中的任何错误以及由于方法演变引起的修正,均可以电子邮件的形式给二氧化碳信息分析中心(CDIAC)(Alex Kozyr)亚历克斯·科兹尔报告,邮箱是 kozyra@ornl.gov。

编者 安德鲁 G. 迪克,克里斯多佛 L. 萨宾,詹姆士 R. 克利斯汀

第2章

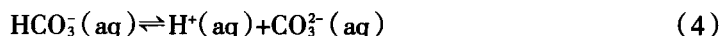
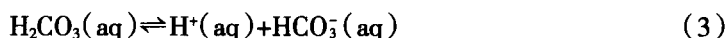
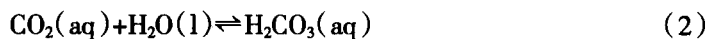
海水中 CO₂ 的溶液化学

1 引言

为了给本指南的其余章节提供一个前后一致的背景,本章概述了海水 CO₂ 化学。在接下来的部分,我们设计了一个为了了解溶液化学所必需的热力学架构;而对解释现场和实验室结果所需要的热力学数据则放到第5章。

2 溶液中的反应

当 CO₂ 溶解于水溶液中,其发生的反应,可以用下面一系列的平衡式表示:



标记(g), (l), (aq) 指的是物种状态,即分别指气态、液态和水溶液。通常来说,很难区分 CO₂(aq) 和 H₂CO₃(aq),故两者往往联合在一起,用一个假定的物种 CO₂^{*}(aq)代表它们的总量。

根据这个物种意义,重新定义方程(1), (2), (3):



对于这些不同物种的浓度间的平衡关系如下:

$$K_0 = [\text{CO}_2^*]/f(\text{CO}_2) \quad (7)$$

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2^*] \quad (8)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] \quad (9)$$

在这些等式中, $f(\text{CO}_2)$ 是 CO₂ 在气相中的逸度, 而方括弧代表括弧内特定化学物种总的化学浓度^①。这些平衡常数是温度、压力以及溶液(比如海水)盐度的函数, 并且在许多研究中得到测定(见第 5 章)。

3 逸度

CO₂ 逸度和 CO₂ 分压不一样, 它是克分子分数与总压的乘积, $x(\text{CO}_2) \cdot p$ — 但是这并未考虑到气相所处的非理想状态。一种气体(比如说 CO₂)的逸度可以通过其状态方程式得到:

$$f(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2) \cdot p \cdot \exp \left(\frac{1}{RT} \int_0^p (V(\text{CO}_2) - RT/p') dp' \right) \quad (10)$$

一种气体(例如 CO₂)不管是单一组分还是混合组分, 其状态方程可以用下式表示:

$$\frac{pV(\text{CO}_2)}{RT} = 1 + \frac{B(x, T)}{V(\text{CO}_2)} + \frac{C(x, T)}{V(\text{CO}_2)^2} + \dots \quad (11)$$

该方程仅取前二项, 通常在压力等于大气压时, 便足以代表 p - V - T 属性 (Dymond 和 Smith 1980)。

从统计方法可知, $B(x, T)$, $C(x, T)$ 等维里系数表达气相中的两两相互作用 (Guggenheim, 1967)。这种性质可以用来估计特定气相混合的 $B(x, T)$, 比如说大气中的 CO₂, 通过测定二元混合物或者模拟分子间势能函数得以实现。逸度系数(分压逸度比率)的量值是温度和气相组成的函数(图 2-1)。

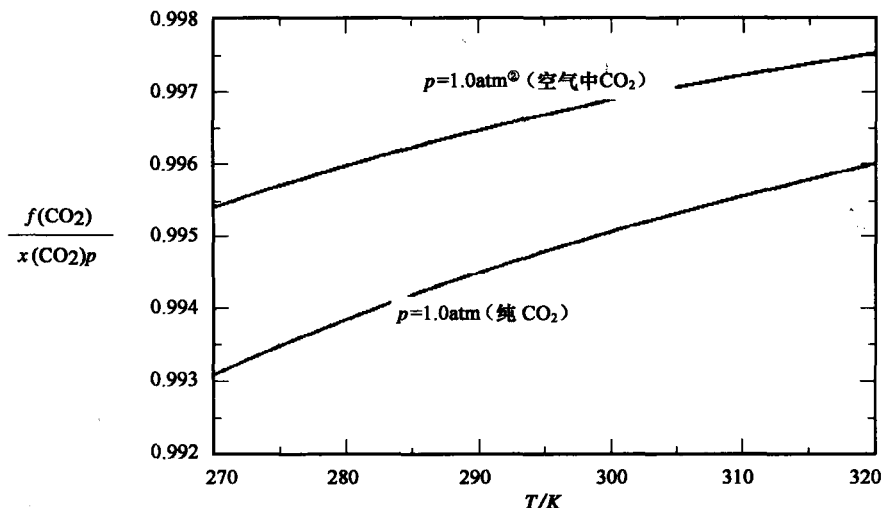


图 2-1 在 1 个标准大气压下纯 CO₂ 及大气中的 CO₂ 的逸度系数随温度的变化:
 $x(\text{CO}_2) = 350 \times 10^{-6}$ (计算所用操作程序见标准操作规程 24 部分)。

① 严格地说, 等式(7)到(9)应该用活度而不是浓度来表示。然而在适当的条件下少量反应物种的活度系数近似恒定, 故这些表达式是有效的, 符合基于海水介质的离子平衡常数。

② “atm”为非法定计量单位。1atm=101.325kPa。

4 CO₂ 体系参数分析

遗憾是浓液中 CO₂ 体系中的个体物种的浓度不能直接测量,但是有 4 个参数可以直接测量,它们常常和其他辅助信息结合在一起,以实现海水 CO₂ 体系的完整描述。用来确定每一个参数的方法详见第 4 章。

4.1 总溶解无机碳

海水样品中总溶解无机碳表示为:

$$C_T = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (12)$$

通过酸化样品,提取产生的 CO₂ 气体并测量它的量,便可以进行直接测定。

4.2 总碱度

海水样品中的总碱度是一种与氢离子质量守恒关系的形式。它于 1981 年被 Dickson 严格定义为“…氢离子摩尔数等同于 1kg 样品中质子接受体(其形成于弱酸,在 25℃、离子强度为 0 条件下,其解离常数 $K \leq 10^{-4.5}$)超过质子给予体(其酸解离常数 $K > 10^{-4.5}$)的量”。于是

$$\begin{aligned} A_T = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] \\ & + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \cdots \\ & - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \cdots \end{aligned} \quad (13)$$

其中省略号代表额外最弱酸性或碱性物质,它们无确定性,在很小量的情形下,故往往可以忽略。 $[\text{H}^+]_F$ 是氢离子游离浓度——见等式(15)。

4.3 与海水样品平衡的 CO₂ 逸度

该测量通常要求气相与海水样品在已知的压力和温度下处于平衡。确定了气相中 CO₂ 的浓度,该温度下,相应 $f(\text{CO}_2)$ 的值便可根据等式(10)估算出来。

4.4 总氢离子浓度

海水中的氢离子浓度通常用 pH 来表示:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (14)$$

尽管总氢离子浓度这个概念有些含糊不清^①,但它往往被用来精确定义海水中酸解离常数(Dickson, 1990)。总氢离子浓度这样定义:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_F \cdot (1 + S_T / K_S) \quad (15)$$

$[\text{H}^+]_F$ 是游离氢离子浓度, S_T 是总硫酸盐浓度($[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$), K_S 是 HSO₄⁻ 的酸解离常数。

① 有关海水中使用的不同 pH 范围的详细讨论,见 Dickson(1984, 1993)。

当 pH 值大于 4 时, 等式(15)可以近似为

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{F}} + [\text{HSO}_4^-] \quad (16)$$

在实验室中, 各种被用来描述海水酸-碱化学的平衡常数已经通过实验室测量得到(见第 5 章的推荐值)。除了知道 C 参数以外, 样品中其它不同(非 CO₂ 体系)酸碱体系的浓度同样需要了解, 因为它们完全限制着海水 CO₂ 体系。保守成分, 如硼酸盐、硫酸盐以及氯化物的总浓度可以通过碱度来进行估计。而那些非保守组分, 如磷酸盐、硅酸盐、氨及硫化氢, 必须进行测定, 但近似参考浓度基本上能够满足绝大多数目的的需求。由于海水化学组成的相对连贯性, 通常仅需要知道四个参数中的两个并结合平衡常数、温度、压力以及盐度, 便可完整地描述整个体系(见 Park(1969), Skirrow(1975)和本章节的附录)。

上述实践表明, 目前, 我们已经对海水中所有可能的酸碱物质的属性、总浓度以及热力学性质有所掌握。鉴于此, 我们可以在可能的情形下, 对系统进行多因素考虑, 即测定给定样品两个以上参数, 并运用多余的量来确定所进行的测定能满足我们对于海水酸碱热力学过程的理解。

5 参考文献

- Dickson, A.G. 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.* **28A**: 609-623.
- Dickson, A.G. 1984. pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**: 2299-2308.
- Dickson, A.G. 1990. Standard potential of the reaction: $\text{AgCl (s)} + 1/2\text{H}_2 \text{ (g)} = \text{Ag(s)} + \text{HCl (aq)}$, and the standard acidity constant of the ion HSO_4^- in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **22**: 113-127.
- Dickson, A.G. 1993. The measurement of sea water pH. *Mar. Chem.* **44**: 131-142.
- Dymond, J.H. and Smith, E.B. 1980. The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures: A Critical Compilation. Clarendon Press, 518 pp.
- Guggenheim, E.A. 1967. Thermodynamics. An Advanced Treatment for Chemists and Physicists, 5th edition, North-Holland. 390 pp.
- Park, K. 1969. Oceanic CO₂ system: an evaluation of ten methods of investigation. *Limnol. Oceanogr.* **14**: 179-186.
- Skirrow, G. 1975. The dissolved gases—carbon dioxide. In: Chemical Oceanography. Vol. 2. Edited by J.P. Riley and G. Skirrow. Academic Press. London, pp. 1-192.

附 录

描述海水 CO_2 体系的等式

假设下述信息^①已知,理论上来说,便可能实现对特定温度、压力下的海水样品 CO_2 体系的完整描述。

- 海水中 CO_2 的溶解常数 K_0 ;
- 溶液中可能存在的酸碱对的平衡常数;
- 所有非 CO_2 酸碱对的总浓度;
- CO_2 相关参数中的至少两个参数值: $C_T, A_T, f(\text{CO}_2), [\text{H}^+]$ 。

实验变量的最佳选择往往由调查者依据所研究问题的本身属性所决定。尽管每个 CO_2 相关参数是线性独立的,但是并非毫无关联的。由于其他参数可以通过以测定的数据来预测,故准确度受到限制。这些误差来源于实验得到的信息,包括不同的平衡常数,并通过下述等式进行传递。因此,实验者最好使用第4章所提供的方法进行参数的直接测定,而不是去选择其他方法。

当一份水样中超过2个以上的参数被测量后,我们就能够利用多种可能的成对参数来计算其他参数,从而用来评价我们所了解的有关体系知识的内在相关性。还要说明的是,当进行上述评价时,我们有必要将所有误差的来源考虑进去。换一种角度,我们可以利用碳酸的一个或多个解离常数来独立地描述 CO_2 体系。上述讨论所用等式如下所述。

^① 用来描述海水酸碱化学的平衡方程式体系,即独立线性变量,也就是独立质量守恒关系加上酸碱对数量(解离常数)。

表 2-1 海水酸碱体系方程

质量守恒方程^①:

$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (17)$$

$$\begin{aligned} A_T = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] \\ & + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \cdots \\ & - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \cdots \end{aligned} \quad (18)$$

$$B_T = [\text{B}(\text{OH})_3] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] \quad (19)$$

$$S_T = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \quad (20)$$

$$F_T = [\text{HF}] + [\text{F}^-] \quad (21)$$

$$P_T = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] \quad (22)$$

$$\text{Si}_T = [\text{Si}(\text{OH})_4] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] \quad (23)$$

$$\text{NH}_{3T} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \quad (24)$$

$$\text{H}_2\text{S}_T = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] \quad (25)$$

平衡常数

$$K_0 = [\text{CO}_2^*]/f(\text{CO}_2) \quad (26)$$

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2^*] \quad (27)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] \quad (28)$$

$$K_B = [\text{H}^+][\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{B}(\text{OH})_3] \quad (29)$$

$$K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (30)$$

$$K_S = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] \quad (31)$$

$$K_F = [\text{H}^+][\text{F}^-]/[\text{HF}] \quad (32)$$

$$K_{1P} = [\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (33)$$

$$K_{2P} = [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \quad (34)$$

$$K_{3P} = [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]/[\text{HPO}_4^{2-}] \quad (35)$$

$$K_S = [\text{H}^+][\text{SiO}(\text{OH})_3^-]/[\text{Si}(\text{OH})_4] \quad (36)$$

$$K_{\text{NH}_3} = [\text{H}^+][\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] \quad (37)$$

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = [\text{H}^+][\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}] \quad (38)$$

① 关于 Si 的水化学相当复杂,所涉及种类远远超出这里所讨论的。这种近似值足以满足目前估算硅酸盐对碱度的贡献。

表 2-2 等式(18)中不同物质浓度的表达式

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_T K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (39)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_T K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (40)$$

$$[\text{B}(\text{OH})_4^-] = B_T / (1 + [\text{H}^+] / K_B) \quad (41)$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] \quad (42)$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{P_T [\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \quad (43)$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{P_T K_{1P} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \quad (44)$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{P_T K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \quad (45)$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{P_T K_{1P} K_{2P} K_{3P}}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \quad (46)$$

$$[\text{SiO}(\text{OH})_3^-] = \text{Si}_T / (1 + [\text{H}^+] / K_{\text{Si}}) \quad (47)$$

$$[\text{NH}_3] = \text{NH}_{3T} / (1 + [\text{H}^+] / K_{\text{NH}_3}) \quad (48)$$

$$[\text{HS}^-] = \text{H}_2\text{S}_T / (1 + [\text{H}^+] / K_{\text{H}_2\text{S}}) \quad (49)$$

$$[\text{H}^+]_F = [\text{H}^+] / (1 + S_T / K_S) \quad (50)$$

$$[\text{HSO}_4^-] = S_T / (1 + K_S / [\text{H}^+]_F) \quad (51)$$

$$[\text{HF}] = F_T / (1 + K_F / [\text{H}^+]) \quad (52)$$

[H⁺]和A_T

碳酸盐碱度(即碳酸盐物种对于总碱度的贡献)定义如下:

$$A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (53)$$

非 CO₂ 物种浓度对于碱度 A_T 的贡献可以使用表 2-2 中给的表达式进行计算,则:

$$\begin{aligned} A_C = A_T - ([\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] \\ + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \cdots \\ - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \cdots) \end{aligned} \quad (54)$$

于是由式(27)

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{CO}_2] K_1}{[\text{H}^+]} \quad (55)$$

由式(28)得

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \left(\frac{[\text{CO}_2^*]K_1}{[\text{H}^+]} \right) \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \quad (56)$$

取代式(53)并重新整理得到

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{A_c [\text{H}^+]^2}{K_1 ([\text{H}^+] + 2K_2)} \quad (57)$$

于是有

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{A_c [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + 2K_2} \quad (58)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{A_c K_2}{[\text{H}^+] + 2K_2} \quad (59)$$

C_T 由式(17)、 $f(\text{CO}_2)$ 由式(26), 计算得到

$$f(\text{CO}_2) = \frac{[\text{CO}_2^*]}{K_0} \quad (60)$$

$[\text{H}^+]$ 和 $f(\text{CO}_2)$

$[\text{CO}_2^*]$ 可由式(26)计算得到

$$[\text{CO}_2^*] = K_0 f(\text{CO}_2) \quad (61)$$

于是根据式(27)和(28)得

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_0 K_1 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]} \quad (62)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_0 K_1 K_2 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]^2} \quad (63)$$

C_T 可以由式(17)、 A_T 可以由式(18)计算得到; $[\text{HCO}_3^-]$ 及 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 可以由式(62)及(63)得到, 其余量可以根据表 2 中的表达式计算得到。

$[\text{H}^+]$ 和 C_T

等式(27)和(28)经整理, 可以替代式(17), 为:

$$C_T = [\text{CO}_2^*] \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} \right) \quad (64)$$

于是有

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{C_T [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (65)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_T K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (66)$$