

# 海水分析方法

K. 格拉斯霍夫 主编

科学出版社



200356756

7943



00287395

# 海水分析方法

K. 格拉斯霍夫 主编

陆贤崑 钱佐国 史致丽 王恕昌 戴国陞 译



52/59/17

科学出版社

1982

## 内 容 简 介

本书介绍了有关海水分析的采样、过滤、贮存等技术,以及海水盐度、氯度、氧、硫化氢、硫代硫酸根、pH、碱度、总碳酸盐、营养要素、痕量金属、主要组分、有机组分等的分析方法,最后讨论了海水自动分析技术及其应用。可供从事海洋化学、海洋生物、海洋地质和水产等方面的科技人员与有关高等学校的师生参考,对从事分析化学和海洋环境保护的工作人员亦有一定参考价值。

K. Grasshoff

METHODS OF SEAWATER ANALYSIS

Verlag Chemie, Weinheim, 1976

## 海 水 分 析 方 法

K. 格拉斯霍夫 主编

陆贤崑 钱佐国 等 译

责任编辑 赵徐懿

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1982 年 3 月第 一 版 开本: 787 × 1092 1/16

1982 年 3 月第一次印刷 印张: 15

印数: 0001—2,200 字数: 344,000

统一书号: 13031 · 1857

本社书号: 2522 · 13—17

定 价: 2.35 元

## 译 者 的 话

海水分析化学(以及海洋底质和海洋生物的分析化学)在整个海洋科学研究中占据着重要的地位。随着科学的发展,海水分析化学也逐渐形成成为分析化学的一个独特的分支,尤其近十余年来有着飞速的发展,使其面貌焕然一新。同时,海洋科学的发展又向海水分析化学提出了许多新的困难的课题,诸如超痕量组分的分析、组分的化学形式和形态的分析、极复杂的痕量有机组分的分析、快速自动分析以及提高总的分析可靠性的方法学研究等等。本书是西德基尔大学海洋研究所 K. Grasshoff 教授(博士)主编的,是他们在这方面长期工作的经验总结,它包括了现今海水分析的较为广泛的内容,特别是近期发展起来的一些新方法也占有一定的比重。本书的另一个特点是它不仅有较详细的操作规程和分析技术的研究,而且对组分在海洋中的化学特征以及有关的海洋化学研究也有所概括。因此我们将本书译出,希望它能满足读者对海水分析方法方面的部分要求,也希望它能作为一种借鉴,对推动我国海水分析化学的研究和发展起一定的作用。

参加本书翻译工作的有陆贤崑(第一、三、四、六、十三章)、钱佐国(第五、十二章及第九章 5, 8 节)、史致丽(第九章 1、2、3、4、6、7 节及第十章)、王恕昌(第二、七、八章)、戴国陞(第十一章),由陆贤崑校订。原书中有较多的印刷错误,在译文中尽力做了订正,一些原则性的改正用页注表明。由于条件限制,译者未对参考文献一一核对。译文中对部分试剂、仪器的出产公司名称做了删节,有的表格因不适宜中文安排也作了个别改动。由于我们水平所限,错误之处在所难免,恳请读者批评指正。

校订中碰到的一些问题承蒙北京大学化学系张锡瑜教授和山东海洋学院化学系孙秉一副教授热情指导和帮助,中国医学科学院卫生研究所陈昌杰研究员帮助审校了第十二章 3, 4 节的译文,在此表示衷心感谢。

1979 年 5 月于青岛

## 序

近年来,自海洋环境中取得化学数据的需求在不断增长,随之对海水中各种化合物分析方法的研究已有相当快的进展。海洋分析化学的实验教材,不仅对海洋化学家,而且对海洋学家和海洋生物学家都是必不可少的。但是分析化学方面的书籍以及淡水分析的实验手册,并不讨论海洋学家所通常使用的方法。现有为数很少的有关海水分析方法之书籍,要么在某些方面已经过时,要么其中并未包括近期在相互比较实验中所得到的各种经验。在分析海水中各种化合物的真实浓度范围方面,近年来已取得多方面的进展,从而能得到更为可靠的结果,但在已有的专著中它们却在很大程度上被忽视了。

本书的意图不仅是要提出准确的分析操作方法,而且对化合物和元素在海洋环境中的产生以及在自然条件下的可能浓度范围也作出一般的说明。对采样和分样操作也给与适当的注意,因为这是分析中不可缺少的部分,而在实践中却常被忽略。

本书的读者可能来自不同的学科,在化学和海洋科学方面的基础也不尽相同。因此本书的各位作者都尽力提供有关分析操作的全部的、必要的知识,包括分析中化学反应的本质、从采样到最后测定的所有步骤的细节以及可能的干扰因素。对海水中个别化合物最宜分析方法的选择,则留给每部分的作者自己判断处理。本书所有的作者都具有多年海洋分析化学方面的实践经验,而且对所推荐的操作方法都在实验室和海上做过充分的试验和应用。

本书所提出的方法可分成两类。第一类海水组分的分析方法是国际上推荐的分析操作,它已作为近十年来相互校准实验的结果被确认。通常这些方法已经大大简化,它们的可靠性、准确度、灵敏度以及在船上的适用性都已得到了验证。因此,在未来的一定时期内或许还要继续使用这些方法。另一类方法,特别是诸如卤代烃、碳水化合物、石油烃和芳香烃等有机化合物的测定方法,是最近才研究出来的,无疑,随着研究工作的推进它们还会被人们所改进。

尽管如此,评论发展现状并对目前看来是最佳的方法加以介绍,还是有益的,因为要监测海洋环境中污染物的分散状况,就需要搜集情报资料。因此我们必须应用现有的方法,尽管它们或许还不是最完善的,而且还需要复杂的仪器和熟练的分析技巧。

本书决不是一本范围广泛的论文集,特别是上述后一类方法所研究的那些组分就更是如此。有些分析方法已在书中略去,这是由于对方法的研究尚不够充分,或者是由于在不同实验室间的相互比较实验还不相符合,以致一些方法甚至尚不能推荐作过渡使用。对于用原子吸收法测定海水中的痕量金属来说特别是如此。最近已发表了一些有关用原子吸收法分析痕量金属的内容广泛的论文,使用这类方法时可用之作参考。

除颗粒碳和颗粒氮的分析之外,本书只讨论海水中溶解态组分的分析。诚然,“溶解态”这个术语实际上是带任意性的,但目前已被普遍接受的概念是,把通过 0.45 微米滤器的样品称为溶解态组分。

自动分析法通常是专用于船上实验室,而且证明在海上快速系列分析之中它是不可

缺少的。因此，在本书中专辟一章讨论营养要素测定的自动分析法。所述方法都是根据十多年来在这方面积累的实践经验写成的。

希望本书将用来“填补空白”，并给海洋学家和其它有关学科传送情报，使得能以改善海洋化学数据的总的可靠性。我希望，这本书不仅仅被当作一本“烹调手册”来用，它提供给读者的不仅是分析操作的详尽描述，而且从中能深入理解海洋分析化学这门学科。

K. Grasshoff

1976 年夏于基尔

# 目 录

|                             |                     |
|-----------------------------|---------------------|
| 第一章 采样和采样技术 .....           | K. Grasshoff(1)     |
| 1.1 引言 .....                | 1                   |
| 1.2 一般原理、误差和准确度 .....       | 1                   |
| 1.3 采样 .....                | 4                   |
| 1.4 采水器 .....               | 8                   |
| 参考文献 .....                  | 14                  |
| 第二章 过滤和贮存 .....             | K. Grasshoff(16)    |
| 2.1 过滤 .....                | 16                  |
| 2.2 贮存 .....                | 19                  |
| 参考文献 .....                  | 22                  |
| 第三章 盐度的测定 .....             | K. Grasshoff(24)    |
| 3.1 盐度定义和盐度-氯度的概念 .....     | 24                  |
| 3.2 Mohr-Knudsen 氯度滴定 ..... | 26                  |
| 3.3 微量法测定氯度 .....           | 31                  |
| 3.4 重量法测定盐度 .....           | 35                  |
| 3.5 盐度计测定盐度 .....           | 36                  |
| 参考文献 .....                  | 42                  |
| 第四章 氧的测定 .....              | K. Grasshoff(44)    |
| 4.1 引言 .....                | 44                  |
| 4.2 测定原理 .....              | 45                  |
| 4.3 系统误差的可能来源 .....         | 46                  |
| 4.4 试剂 .....                | 47                  |
| 4.5 仪器 .....                | 47                  |
| 4.6 操作 .....                | 48                  |
| 参考文献 .....                  | 51                  |
| 第五章 硫化氢的测定 .....            | S. H. Fonselius(52) |
| 5.1 引言 .....                | 52                  |
| 5.2 分析方法 .....              | 52                  |
| 5.3 试剂 .....                | 53                  |
| 5.4 专用仪器 .....              | 54                  |
| 5.5 采样 .....                | 54                  |
| 5.6 操作 .....                | 54                  |
| 5.7 方法的标定和校准 .....          | 56                  |
| 5.8 滴定法 .....               | 57                  |
| 参考文献 .....                  | 57                  |
| 第六章 硫代硫酸根的测定 .....          | K. Grasshoff(58)    |
| 6.1 引言 .....                | 58                  |

|      |                                                  |     |
|------|--------------------------------------------------|-----|
| 6.2  | 测定原理 .....                                       | 58  |
| 6.3  | 仪器 .....                                         | 59  |
| 6.4  | 试剂 .....                                         | 59  |
| 6.5  | 采样和贮存 .....                                      | 59  |
| 6.6  | 操作 .....                                         | 59  |
| 6.7  | 样品硫代硫酸根含量的测定 .....                               | 60  |
| 6.8  | 干扰 .....                                         | 60  |
|      | 参考文献 .....                                       | 60  |
| 第七章  | pH 的测定 ..... K. Grasshoff(61)                    |     |
| 7.1  | 引言 .....                                         | 61  |
| 7.2  | pH 的测定原理 .....                                   | 61  |
| 7.3  | 仪器和试剂 .....                                      | 65  |
| 7.4  | 采样和贮存 .....                                      | 66  |
| 7.5  | pH 的测定 .....                                     | 67  |
| 7.6  | 准确度和精密度 .....                                    | 68  |
| 7.7  | 现场 pH 的计算 .....                                  | 68  |
|      | 参考文献 .....                                       | 70  |
| 第八章  | 碱度和总碳酸盐的测定 ..... T. Almgren, S. H. Fonselius(71) |     |
| 8.1  | 引言 .....                                         | 71  |
| 8.2  | 本章使用的符号表 .....                                   | 71  |
| 8.3  | 研究海水碳酸盐系统的方法 .....                               | 72  |
| 8.4  | 方法 .....                                         | 74  |
| 8.5  | 方法实用须知 .....                                     | 82  |
| 8.6  | 关于采样的一些问题 .....                                  | 83  |
| 8.7  | 结束语 .....                                        | 84  |
|      | 参考文献 .....                                       | 84  |
| 第九章  | 营养要素的测定 ..... F. Koroleff K. Grasshoff(86)       |     |
| 9.1  | 磷的测定 .....                                       | 86  |
| 9.2  | 氨的测定 .....                                       | 94  |
| 9.3  | 亚硝酸盐的测定 .....                                    | 100 |
| 9.4  | 硝酸盐的测定 .....                                     | 103 |
| 9.5  | 尿素的测定 .....                                      | 109 |
| 9.6  | 硅的测定 .....                                       | 112 |
| 9.7  | 砷的测定 .....                                       | 120 |
| 9.8  | 总氮和有机氮 .....                                     | 127 |
|      | 参考文献 .....                                       | 136 |
| 第十章  | 痕量金属的测定——阳极溶出法测定锌和镉 ..... K. Kremling(140)       |     |
| 10.1 | 引言 .....                                         | 140 |
| 10.2 | 极谱法概述 .....                                      | 140 |
| 10.3 | 方法 .....                                         | 141 |
| 10.4 | 实验 .....                                         | 144 |
| 10.5 | 分析能力的某些概况 .....                                  | 145 |



|                             |                                                     |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------|
| 参考文献 .....                  | 146                                                 |
| 第十一章 主要组分的测定 .....          | K. Kremling(148)                                    |
| 11.1 引言 .....               | 148                                                 |
| 11.2 氯度比值的基本情况和主要化学形式 ..... | 148                                                 |
| 11.3 分析方法 .....             | 150                                                 |
| 11.4 采样和贮存的一些问题 .....       | 163                                                 |
| 参考文献 .....                  | 164                                                 |
| 第十二章 有机组分的测定 .....          | M. Ehrhardt B. Josefsson F. Koroleff R. Dawson(166) |
| 12.1 颗粒有机碳和有机氮的测定 .....     | 166                                                 |
| 12.2 多酚类物质 .....            | 170                                                 |
| 12.3 海水中芳烃的测定 .....         | 176                                                 |
| 12.4 海水中氯代烃的测定 .....        | 181                                                 |
| 12.5 碳水化合物 .....            | 197                                                 |
| 参考文献 .....                  | 200                                                 |
| 第十三章 自动化学分析 .....           | K. Grasshoff M. Ehrhardt(203)                       |
| 13.1 引言 .....               | 203                                                 |
| 13.2 自动分析原理 .....           | 204                                                 |
| 13.3 海水组分的自动测定方法 .....      | 210                                                 |
| 13.4 海水组分自动测定操作 .....       | 211                                                 |
| 13.5 溶解有机碳的自动测定 .....       | 221                                                 |
| 参考文献 .....                  | 226                                                 |
| 附表 .....                    | 227                                                 |

# 第一章 采样和采样技术

K. Grasshoff

## 1.1 引言

一个分析化学家的重要作用就在于他能够得出准确的结果。然而,“一环薄弱全局必垮”,这一格言也适用于海水化合物的定量分析。如果样品和采样操作,因明显受偶然误差的影响而有偏差,或者当采样器关闭并从自然环境中取出以后样品的组成发生了变化,那么分析者的熟练操作、最精湛的方法以及灵敏的仪器都不会有助于产生可靠而准确的结果。海水分析工作者应当牢记的是:采样乃是分析程序中第一重要的步骤。

海洋分析化学家必须意识到,海水中的组分(溶解态或悬浮态)有着三维分布特征。与矿物资源中或一堆岩石中的分布不同,海洋环境中的分布特征是受化学、生物、物理过程所影响的,因而有明显的瞬时分布的变化。在采样之前,通常仅知道其分布特征的一般状况。因此,经典的矿藏、岩石及天然产品等采样的统计理论就不能应用于海洋学的现场工作。对一特定的采样问题,在选择方法之前必须先了解环境以及各种影响目的化合物分布的物理、化学、生物学过程。这就表明,如果一个海洋分析化学家想要成为一个好的海洋化学家,他就不得不具有很高的海洋学知识。

本章将分两部分讨论。第一部分将讨论分析误差的一般原理,采样,由分析结果估计可靠性以及剖面、断面、大面分析结果的图示;本章的第二部分将致力于讨论一般采样所使用的技术和器械。但本文不想在这方面做详尽的论述,因为这将会超出本书的范围。本文将仅限于水中溶解或分散物质的采样问题,而不包括孔隙水和沉积物的采样。

## 1.2 一般原理、误差和准确度

分析化学家习惯于应用精密而又重现的操作来对待他的化学工作,海洋分析化学家也不除外。但是,在他得到样品之时就遇到了他控制不了的极易变化的环境。分析化学家一般用“误差”这个词示意一种应能以避免的错误。在采样操作中,不能完全消除误差,而只能用正确的采样方法、适当数量的平行样品来减小误差,或者需要的话就采用大体积的单样来减小误差。但是,要正确判别某采样方法选择是否合适,其基础就是要了解环境中的情况。没有这种了解就决不能估价一个样品的代表性。此外,海洋化学家不得不面对这样一个事实,即在采样处的地理坐标和采样深度这两方面都会产生一定程度的定位误差。

分析化学家必须处理两种类型的误差:系统误差和随机误差。系统误差会影响结果真实性,产生的结果或是偏高或是偏低。采样操作中会有系统误差,譬如:一种未经适当校准又未加防护的温度计,采样深度测定不准,采样器冲洗性能不好,或者测定微量海水

组分时这些化合物下沉或采样装置自身成为沾污源。另一种常见的系统误差即是分样操作时样品受到沾污(如测定氧)。所谓分样操作就是从采样器中再将水样分入瓶子、烧瓶等之中以进行各个测定。

系统误差是最严重的一种误差,因为用同一方法取到的所有样品都会在结果中表现出该误差。因此,一系列平行样品的平均值将和单个样品有相同的系统误差。由于在现场工作中真值一般是未知数,检测偏离真值的系统误差常很困难。有时可以采用不同的采样方法或用不同材料构造的采样装置来揭示系统误差。但是,使用不同类型的采样器可能没有什么价值,因为重复采样时并不自动地可以确保样品都取得相同的水体。船可能漂移,波浪影响着采样器采样的深度,海流使水体移动。只有人们能够确保水体足够大,而且目的组分在水体内均匀存在,这种比较法才是有用的。在世界大洋中,适于采样装置和采样操作相互校正的地区是很少的。在采样器内因某一组分减少(如吸附)及水受沾污所产生的误差,采用时间序列实验法可能更容易检出。此时采样器内表面的老化效应也有可能显著地改变该装置的性质。试验某设备采样系统误差的唯一方法就是将不同类型的采样器系在同一深度的水文钢丝绳上或尽可能靠近,即使这样,环境的细微结构差异也可以使不同采样器收集出不同的样品。真值是未知数,因此采样操作的系统误差难于检出,是很难办的一件事。有时,可借助两个有已知关系的组分或性质(如水柱稳定的温—盐关系)出现明显不符而检出采样操作的系统误差。

因此,在确定样品的可靠性之前,显然应当彻底检查采样装置和采样方法;同样可以理解的是,在现场工作条件下,有些系统误差不能完全避免。由于在使锤下滑的过程中船只偏航或者由于导航准确度的限制,使记录深度和实际采样深度之间不相符,就是这种不可避免的误差的例子。不过一个海洋化学家应当知道这种误差,并能以估计各种误差效应的不准确程度。

第二种误差是随机误差,即不可测误差\*。这种误差是使同一样品的重复分析结果在真值附近变动。这些误差是由使用仪器的类型、个人误差以及方法本身的固有误差所造成。在多数情况下有可能辨认这种随机误差,并能对它的大小做出合理的估价,譬如,对不同分析者所进行的独立分析结果加以比较,如有可能采用不同的方法;或者是对同一样品采用加入标准物的方法进行独立分析,将结果加以比较等。重复分析可以减小随机误差的量。随机误差总是存在,而且与系统误差的存在无关。

分析化学家一般用来描述误差的两个术语就是精密度和准确度。精密度是同一样品不同独立分析结果间相符程度的一种量度。准确度的意思是指测定值对真值的偏差。因此,准确度是总误差的一个量度。只有系统误差和随机误差都很小时,分析结果才是准确的。显然,精密度更易于用数字进行估价,但准确度却是误差的更有参考价值的量度。假如我们对一均匀样品重复分析多次,我们就可将结果分组,并描在一直方图中。独立分析的次数越多则每一组的范围就会越小。可以将频率分布平滑地连起来得到众所周知的所谓误差分布曲线。可以用三个因子来描述这条曲线,即它的形状、中值位置以及曲线的宽度。若没有系统误差,曲线的形状是对称的,但对称曲线并不一定意味着没有影响分析结果的系统误差。假如中值位置与峰值相同(只要曲线形状对称就会如此),则多少证明系

---

\* 原文误为“可测误差”。——译者注

统误差可能较小。假如峰很陡而宽度又窄，这就是方法结果很精密的一个征兆。下面我们仅就正态分布即高斯分布研究随机误差的频率分布。这意味着误差曲线没有受系统误差的明显影响。

然而应当注意的是，(譬如)在分样操作中系统误差可能发生变化。可以用一实际的海水分析的例子来说明这一点：将水采进一体积大的采样器中，不断地分样进行重复分析。样品中有活的和死的颗粒物质，它们原来在水柱中统计分布，在采样器中却倾向于沉降。一般说来，在采得深水样和分样之间要经过相当长的时间。假如在着手分样之前采样器中的水不再次混合的话，那么第一个分样就要比以后的分样含有更多的颗粒物质。这种颗粒物质要是不过滤掉自然要影响分析结果。从一个大体积样品中重复测定氧具有同样的情况。如果样品中氧的真实气压比大气中氧的分压低很多或高很多的话，当从采样器取出水代之以充以空气时，由于空气和剩余水样接触就会使空气中的氧被吸收或者水中的氧放气。这两者都使原来的氧含量发生明显的改变。当样品温度几乎不可避免要增加因而使样品中氧的压力增加时，放氧的情况尤其实际。显然，此时系统误差是采样与分样时间间隔的函数。采样的系统误差与正态随机误差合在一起就打乱了正态误差分布。检出此浮动系统误差来源的一种方法就是在直方图的一边记录分样的连续累积数。

在一般现场工作的条件下很少能重复进行某一组分的分析。有限的样品量常常不允许做重复测定，因为一个样品要分析许多组分。此外，由于设备有限又常在海上显出人员不足，重复采样的时间也没有，船只又漂离目的站等。分析若干不同的要校正的组分时，常常必须将样品连续不断地取出，这可能引起严重的系统误差。

利用正态分布曲线方程，我们能够计算在  $\bar{X} \pm a\sigma$  值之间的观测数占总观测数的百分比 ( $\bar{X}$  为平均值， $a$  为比例因子， $\sigma$  为控制分布曲线宽度的一个参数)。假设分析结果为正态分布，则结果的 66% 是在  $\bar{X} \pm \sigma$  之间，95% 是在  $\bar{X} \pm 2\sigma$  之间，99% 在  $\bar{X} \pm 3\sigma$  之间。因此，一个单次分析结果能超出此值限的几率  $P$  分别为 0.34, 0.05 和 0.01。

参数  $\sigma$  常称为标准偏差。在此我们定义一些与误差有关而又常用的术语是有益的，它们是：

#### 1. 平均偏差 $a$ ：

$$a = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \cdots + |d_n|}{n}$$

其中  $n$  是独立测定的次数， $d_1$  是与平均值的绝对偏差 ( $|d_1| = |X_1 - \bar{X}|$ )。  $X_1$  是第一个单次测量值， $\bar{X}$  是算术平均值。

#### 2. 方差 $V$ ：

$$\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \cdots + d_n^2}{n - 1}$$

独立的单次分析的次数少时，正态分布曲线的近似性显然是不会令人满意的。这种精密度下降是在分母上(即代表自由度<sup>1)</sup>的  $n - 1$  上)反映出来的。

方差是一种简便的度量，因为一种方法要是分若干阶段进行的话，总结果的方差即是单个方差的总和。但另方面方差却不适于估价误差，因为它与偏差的平方相关。标准偏

1) 如要深入解释应参考统计学方面的书籍。

差  $\sigma$  或分布曲线的宽度才是更有用的术语。显然，分布曲线窄就表明分析操作的精密度高。标准偏差是一种绝对量度，而不管分布形式如何。但我们始终要记住，标准偏差是精密度或测量重现性的一种指示，而不是准确度的指示。

3. 标准偏差：

$$\sigma = \pm \sqrt{V}$$

平均偏差  $a$  和标准偏差  $\sigma$  的近似相关式为

$$\sigma = 1.25a$$

要进行描述的话，标准偏差也不够理想，因为它并不表明偏差大于平均值标准偏差的单次测量数有多少。因此，用“置信限”这个术语常常更简便。

4. 置信限

若为正态分布曲线，可以预料 95 % 所测之值是在平均值  $\pm 1.96\sigma$  的范围内。

5. 准确度

对一数目适当的重复独立测定来说，分析结果的准确度即与分布曲线的宽度有关，也与最大值的位置有关。最大值的位置会受系统误差的影响，因此准确度包括精密度和系统误差。

若假定一个分析测定的系统误差不重要，准确度  $A$  在数值上可以表示为：

$$A = 2\sqrt{V}$$

有时某一单值与一系列重复值明显不同。此时将此有问题的值舍去再做统计处理似乎更佳。反常差值的原因可能是样品的随机沾污、仪器故障等。通常，可以允许从十个重复值中舍去一个。

1.3 采 样

在现场工作中，海洋分析化学家都知道这样一个事实，即海水中溶解态或分散态的组分由于物理、生物、地质、化学过程而随地点、深度和时间变化。另一方面，用船采的样品却应当尽可能代表某一水体或某一地理位置的状况。瞬时描述各化学性质三维分布特征的理想解决办法只能是在准同步观测的条件下取狭窄空间的样品加以近似。

解决取样深度问题的一个简便办法就是采用 1936 年国际海洋物理科学协会(IAPSO)所推荐的所谓标准深度(见表 1.1)。

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 |       |

在实际工作中,由于钢丝绳偏角、船只偏航以及因船只漂移和海流作用使钢丝绳弯曲畸变,推荐的深度只能是近似的。在海洋数据中心的数据处理程序中是将垂直分布曲线内推到标准深度的。一般采用双曲线内推法。

从许多方面看都可以认为采用标准深度法是合理的,但当考虑到各个样品的有效性和代表性时,它又可能是不大令人满意的。

海水中的溶解组分分成两大类: 保守化合物和非保守化合物。保守组分不大受生物过程的影响,而且化学和地球化学过程的时间标度都很长。因此,保守组分的分布主要受平流、对流、湍流扩散等物理过程所控制。

非保守组分除受上述的物理过程影响之外,也受着摄取、排泄、生物学降解等生物过程的影响。而且在界面如沉积表面以及和大气有相互作用的海-空界面都有化学反应产生。在有氧和缺氧环境中间的过渡层也常常发生化学反应。化学反应的另一种类型就是和温度、压力有关的平衡移动。

参考其它保守参数的记录如温、盐剖面记录,就可以使保守组分采样的适宜深度选得最好。许多适宜的记录仪已成商品,在现场工作中被普遍使用。保守化学组分的分布似乎与温、盐分布密切相关,然而应当想像得到会有例外。一些近代的采样装置是将温度和(或)盐度对深度的记录仪与采水器组合在一起(见图 1.3, 1.6)。若要获得非保守组分的垂直分布资料,象氧分压这样的记录就能使人们了解影响这些组分分布的生物学过程。因此,采样深度的选择也将根据氧的记录。要是得不到这种选择采样深度的资料,则必定要根据海洋化学家的直觉和知识来选择深度,或者采用有其缺欠的标准深度。但应当提出的是,采样地点和深度的选择实际上不仅取决于化学家的要求,而且也取决于水文学家、生物学家等的要求,因为许多情况下化学家必须和别的小组共同使用一个水样。

显然,要想研究诸如近底层的梯度变化,氧最小层的化学或者不连续层的状况等特殊问题,按标准深度采样是徒劳的。

采样前应当尽可能解决好下列问题:

1. 评价二元采样方式(航次和站位计划)要受什么准则制约以及主要采样的深度应当是什么?

2. 为满足拟定的分析计划需要多少样品(或由于实际原因能采多少),所需的样品量是多少?

3. 计划分样的次序是什么?

4. 要阐明科学规划或调查规划中所提出的问题需要什么样的准确度?

该准确度决定于:

- a) 采样点地理位置和采样深度的测定,
- b) 环境中该组分的变化能力,
- c) 采样量,
- d) 采样器的合适程度,
- e) 分样、制备样品和保存样品的方法。

如前所述,如果系统误差不大的话,采样过程的总方差是每单一步骤方差的总和。

在对所要求的准确度进行人为决定之前应当考虑到以下几个因素:

1. 化学方法的精密度如何?

2. 绝对标定的准确度如何?

3. 预计目的组分随时间、空间会有什么变化,以及这些变化是否比化学方法学中预计的偏差大很多?

4. 样品代表目的环境或水团的有效性,其限度是什么?

很明显,如果测不准样品是否有代表性,或者在所选的采样深度下环境状况因时间、空间变化很大而受到影响,那么对化学操作和测定做再大的努力也无济于事。如果水的循环模式复杂或者不同水团紧靠在一起并有很多混合过程,则许多采样误差常常变得更加明显。此时采样操作的方差比分析操作的方差大很多,即使用费时的精心设计的化学操作也无法改进整个分析的质量。分析者应认识到,使用船只花费很大。在某些情况下常常更愿意减低化学分析和采样的精密度以有利于快速分析,并能以处理更多数目的单样。

另一方面对深海环境条件来说采样和化学操作却要特别准确无误,这样才能检出深海水团特有的很微小但有意义的变化。十分准确地测定深度和定位往往并不怎么重要,因为组分的空间变化很小。

分析化学家在决定某一采样计划之前还应当熟悉许多额外的问题:

1. 该特定航次的化学规划内容是什么,提供这些必要资料的最好而又现实的手段是什么?(a)

2. 应当进行的特殊分析是什么,分样应当如何安排?(b)

3. 分析各组分的最优采样器类型是什么?(c)

4. 分析和洗瓶所需的样品量是多少,是否有可能将所需的样品量减少?(d)

5. 水文钢丝绳上能挂多少采样器?(e)

6. 是否有来自船只、水文钢丝绳及采样器本身的系统误差?(f)

7. 为了对目的化合物的分布有较好的分析,并能以统计处理所收集的数据,应当如何安排采样器(时间顺序等)?(g)

8. 船应留有多长的时间用于化学采样(或安排多长时间)?(h)

9. 如果必需两次或多次投放采水器以采集整个水柱的样品,那么各次投放的适宜范围是什么?(i)

(a) 在计划一个航次之前进行一次彻底的背景研究,包括仔细研究过去调查所采用的方法和可能的系统误差来源,这应是一个必备的先决条件。这样就有可能决定是只要采来水样就会提供出所要的资料呢,还是将采样和温深记录组合起来才是解决该特定问题的更好的方法。应当记住,即使要在仪器设置方面投资很多,而节省船只的时间在大部分情况下也能补偿这种投资且绰绰有余,因为船只是一种花费巨大的设备。

(b) 解决此问题需要所有希望得到水样的小组紧密配合,并要对应用的方法做彻底的研究。例如,分析溶解氧所需的水显然应当在一取回采样器后首先分样,而且愈早愈好。然后,先后次序要依目的组分的化学、物理行为而定。若空气取代采样器中的排水后与化合物接触而影响该化合物,则该化合物自然要先分样,如在盐度之前进行分样。然而应当注意使最后的样品也留有适当的量。透明的采水器在这方面有一定的优点。

(c) 海水采样最重要的问题之一就是选择适当的采样器类型。没有万能的采样器可拿来满足全部技术上和化学上的要求,因此选择采样器只不过是一个折衷办法,尤其是要

分析各种无机和有机组分时更是如此。化学家所要决定的就是要选择最好类型的采样器使系统误差最小。但是,也有一些基本原则将在 1.4 节中详细讨论。

(d) 一般说来一个测温采水瓶的体积是有限的。在船的甲板上,容量大于三升的瓶子操作就不方便。如果分析需要更多量的样品,就需要采用专门的大体积采样器,它本身也不能用一般的水文钢丝绳操作,需要有更重更慢得多的绞车。另外,重复投放也有一定的缺欠,因为船上的时间很宝贵,而且同一深度因投放不同使得各组分的结果常常不能相符。我们给读者一个有关的价值概念:约 2000 吨的调查船每工作一小时花费约 570 美元(科学工作人员的薪水除外)。挂十个瓶子的深海测温采水器下到 5000 米要花 3—4 小时。这样,每个采样器花费约 300 美元。很明显,船是一个花费大的设备,应当做一切事情来减少船上所需要的时间。因此,要优先考虑可靠而又快速的仪器装置,以及发展需样量小的分析方法。

(e) 对于直径 4 毫米、断裂应变约 1000 公斤的普通水文钢丝绳,它能挂的采样器数量是有限的。安全操作负荷一般不应超过断裂应变的三分之一,即 350 公斤。若钢丝绳拉出 5000 米,其在水中自身的重量约为 300 公斤。因此,所挂采样器全部重量不得超过 50 公斤。所以,在好天气下,钢丝绳状态良好也只有十二个普通的 Knudsen 瓶或 Nansen 瓶可以夹挂在钢丝绳上。但是要记住,如果拉出大量钢丝绳,水和钢丝绳之间的摩擦力就相当大;如果船摇晃颠簸,则动量负荷很可能加倍。显然,这种瓶数的限制和(b), (c)中提出的各点也有些关系。

(f) 船本身往往就是一个明显的污染源。近表层水样的这种系统误差很少能够避免。例如,冷却水的排出;为使船保持在站位上在调动时推进器转动就产生扰动混合;漆片和来自防污漆的化合物;铁锈和甲板污物;废水和污水以及丢在甲板上的垃圾堆,都是些干扰因素。后几个污染源都在人类控制的限度以内。只能采用向风采样使第一类误差源保持在一个低水平之上。但在无风天气时,当一个站位耗时很长或者环境水很少,表层水的沾污很快就会升至不可容忍的水平。即使船上有污水收集罐,这种自身污染效应也不可能完全避免。采近表层梯度的样品时以及对船只可能成为主要沾污源的那些组分(如铁、石油烃)进行采样时,都要特别地注意。有时,最好用汽艇或橡皮船在离开大船一些距离处采样。水文钢丝绳也是一个严重的污染源。因此,钢丝绳使用前要彻底清洗。有时在新的水文钢丝绳上涂有大量防护油或焦油,它会阻碍使锤运动。如果要取分析铁和痕量金属的样品,就应当使用一种带涂层的钢丝绳,或者应将采样器挂在与水文钢丝绳相接的 10—20 米尼龙绳上。在此情况下必须用一个特殊的装置使得使锤在钢丝绳下能进一步的传递。

(g) 所谓的标准深度的应用已成为经常讨论的一个课题。用标准深度的主要论据之一就是许多调查船和测量船只都收集大量的水文现场资料,如盐度、温度、氯度,可能的话还有氧。这些观测资料都集中于地区或世界数据中心进行处理,即用目的深度上面两个值下面一个值,以及反过来用上面一个值下面两个值按双曲线内插法进行内插。也用此法从中间深度计算出标准深度的数据。尽管这种双曲线内插法比直线内插法优越,但由这种离散采样点构成的组分垂直分布曲线和从连续记录得到的真实分布可能很不相同。若要记录精细结构,这种取样点间的距离常常显得过大。最理想的是将采样器放在分布曲线的最大值处和最小值处,以及其间的适当间隔处。但是如果由于提供额外的采样时间



航行计划就显得太紧的话,或者是船上没有记录仪器,那么极端浓度的深度就不知道,此外,一个样品往往要用于分析若干分布不尽相同的组分。譬如要进行某一特定组分时间变化的调和分析,以同等深度间隔和同样的时间间隔采样是必须的。要进行梯度变化的测量,从源头或汇点以对数距离采样是有益的。获得近底的水样有些困难。有两种方法收集近底的水样:用海底释放器操作最后一个采样器,以及借助所谓“声脉冲发送器”即一种挂在钢丝绳上的回声探测装置将采样器尽量引到海底。然而,若要将最后的采样器尽可能接近海底的话,在多数情况下就不能将其它的采样器精确地停放在所规定的深度,因为由于船的漂移,投放时深度会发生变化。

(h) 对这个问题的回答取决于该航次科学工作的性质。如果采样器失灵,常常不能再重复这种测温采水。因此,一个采样器的设计应当是确实保证所有部件(包括第二个使锤的)解脱性能都完好。在计划航次时,必须对每个站位采化学分析样品所需的时间做出可靠的估计。根据深度、绞车起降速度的知识以及拆挂采样器的时间,将站位分组是十分重要的前提。经验表明,应当使总时间的三分之一左右能够拿来应付偶然的坏天气,重复某些投放或应付绞车、计数器等失灵。如果第二次测温采水能够重复第一次投放所得的结果,它在许多情况下都会有很大的优点,但这取决于能否进行快速分析,自然也要为这些操作留有时间。

(i) 该问题要看在水文钢丝绳上能挂多少采样器。用一次投放采不同层的样品是可取的。例如,第一次投放采样应当在表层和中层,此时船近似地处在所要求的位置上。第二次用来采深水样。深层水中溶解组分的水平梯度和垂直梯度一般远比表层要小。因此,测定站位和真实站位之偏差并不引起很大的系统误差。显然,浅水的投放可以负荷更多的采样器,因为拉出的钢丝绳重量轻。

一般说来,向一个站趋近比在一个站上要有一个更准确的导航控制,要不就得使用无线电导航系统(如台卡导航系统)。没有无线电导航设备,船在一个站位上工作时的实际漂移是难以测定的,因为船要试图保持水文钢丝绳垂直,因而也就不随表面流漂移。天文导航在很好的情况下准确度约为 $\pm 1$ 海里;卫星导航系统测位准确度为 $\pm 0.3$ 海里左右;台卡无线电导航在最佳情况下可使位置固定在 $\pm 0.03$ 海里。

现场工作一个关键的预防措施就是建立适当的航海日志制度,它包括日期、时间、船名、航次、地理坐标、站位、气候和海况、海底深度、采样深度、钢丝绳角度、瓶号以及分样瓶号。将投放瓶号和分样瓶号以这样一种次序编排是非常很有用的,即最小号的分样有最浅的样品,随着采样深度增加号也增加。任何时候都要保证能让分样瓶和原样品进行直接核对,即使是航海日志偶然因某种原因不完全也要如此。分样瓶的标签应是防水的。

## 1.4 采水器

对一理想采水器的要求是很多的,一种类型采样器不能满足这么多的要求。采水器的主要任务就是从预定的采样深度封入一有代表性的水样,而且在把水取回和分样之前,使样品保持不变。因此,当采样器到达采样深度之时应当快速地被水所充满,或者与周围的水快速交换,而当关闭机件被触发时就完全将水封住。采样器的内层要抗化学腐蚀,而且既不沾污样品也不吸附水中的组分。测温采水器应当轻便,性能良好,可以进行成批