

中国标准海水的制备

山东海洋学院标准海水厂*

编者按:我国标准海水的试制工作开始于1954年,中国科学院海洋研究所以苏联标准海水为标准,用滴定法进行标定。1956年该所又与山东大学海洋系、化学系合作进行这一工作,其标定方法改为电位滴定,所生产之标准海水当时曾供海洋调查的有关单位使用。大跃进中,山东海洋学院化学系的部分师生在党建设社会主义总路线的光辉照耀下,鼓足干劲,坚决执行党的教育与劳动相结合的方针,在大搞勤工俭学中改进了标准海水制备过程中的一些方法,克服了以前产品中的缺点,并于1958年7月开始大量生产,满足了全国许多海洋科学研究机构和沿海一些水文观测站的工作需要。特将其制备方法在此发表。

1902年国际海洋学会确定了大洋水氯度与盐度的关系为:

$$S\% = 0.030 + 1.8050Cl\%$$

并规定了测定氯度的标准方法,是以标准海水为标准的 Mohr-Knudsen 方法。同时封制了第一批原始标准海水。

1937年在 Knudsen^[1] 领导下制备了“1937原始标准海水”。Höningschmid 用原子量银(Atomgewichtssilber)测定了1937原始标准海水中的卤素,并根据此结果,将氯度定义修改为:

$$Cl = 0.3285233Ag\%$$

即“沉淀0.3285233公斤海水中卤素所需原子量银的量为氯度”。以后标准海水制备就以此原子量银为标准。

国际标准海水是根据原始标准海水制备并供应各国使用。各国由于工作需要,根据国际标准海水,制备本国标准海水。1940年起美国由 Woods Hole^[2] 海洋研究所制备供应;1942年日本制成日本标准海水^[3];苏联标准海水在四十年代即开始较大规模地生产,最近由苏联北极研究所制备供应。

以标准海水为标准测定海水氯度,一般都用 Knudsen 海洋表查算结果。海洋表只能使用于氯度为19.31—19.45间的标准海水。1945年 McGary^[4] 重新设计了图及表,可以用于任意氯度的标准海水,来查算测定结果。

由于高浓度海水不易取得,我们制造的标准海水氯度在19.31以下,因此不能用 Knudsen 海洋表来查算结果,必须用 McGary 方法来求得结果。根据研究,使用这种标准海水与使用氯度为19.38的标准海水测得的水样氯度是完全一致的。

本厂曾将低浓度海水,进行低温蒸发,而制备了氯度为19.4左右的标准海水。

探 水

采集标准海水水样,应在不受陆地水影响的海区进行。目前所采水样系在黄海及南

* 本文由孙秉一、谈岳华执笔,所生产之标准海水承黄、渤海调查队和南海调查队代采海水,在制造过程中承山东海洋学院水文气象学系同学陆文彪、甘雨鸣参加分析工作,特此致谢。

海受陆地水影响较小,盐度较大的区域采得。

水样瓶是用硬质耐海水侵蚀玻璃制成,容积为 45 升。瓶口以橡皮塞塞紧,包以油布。采水曾用二种方法进行。(一)用采水瓶(图 1)进行;(二)用抽水机进行采集。用(一)法采水可取得较深处海水,即将瓶口所接橡皮管夹住,当瓶沉至一定深度,将夹子打开,水由进水管流入,但此法工作程序较繁。现在采水均用抽水机进行,将抽水机进水管放至一定深度,

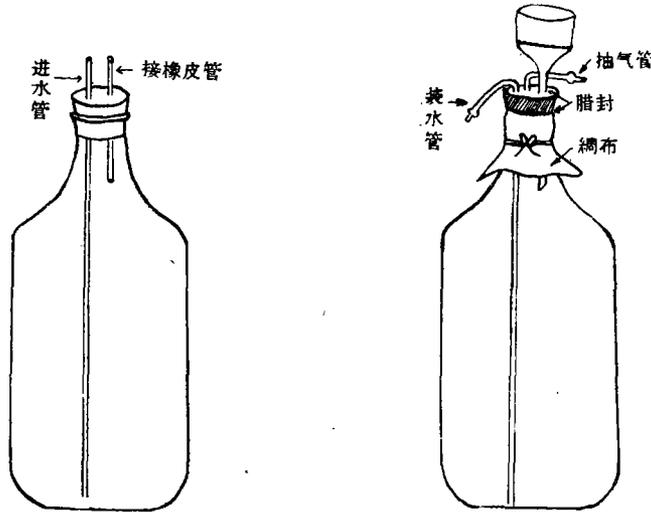


图 1 采水瓶

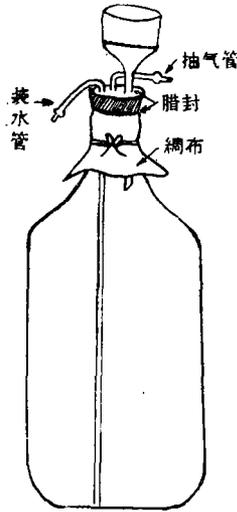


图 2 过滤瓶

抽水冲洗一些时间后再进行装水。水装满,盖好塞子,包上油布,运至实验室。

采水过程,进行以下观测:

1. 经纬度; 2. $Cl\%$; 3. 水色; 4. 透明度; 5. 天气状况; 6. 水温; 7. pH.

水 样 过 滤

水样运至实验室后,立即用 4 号玻璃漏斗过滤。为了停止生物活动,过滤后水样在室温下,放置 2—3 月,冬季放在温室中 (30° 左右) 2—3 月。放置期间,用 5 号玻璃漏斗过滤第二遍。当生物活动停止后,用 5 号或 6 号玻璃漏斗进行第三遍过滤。过滤瓶用 45 升水样瓶,瓶塞打三孔,装漏斗,抽气管及装水管,如图 2。塞子用绸子包好,装在瓶上,用蜡封闭后,抽气过滤。过滤前,瓶子、漏斗、玻管均应用洗液及新蒸馏水冲洗干净。

由于曾发现空气中细菌在海水及人造海水中繁殖而产生很大菌丝(菌种未作鉴定),过滤时注意了杀死空气中细菌,装以紫外线灯设备。

封 装 安 甌

标准海水安甌是用耐海水腐蚀的玻璃制成,其规格如图 3。

为了减小海水对玻璃的侵蚀,将制成的安甌,先装入过滤的海水,进行浸泡,使易溶成分溶掉,以减少海水对玻璃侵蚀而产生的影响,浸泡时间,一般为 3 个月至半年。

浸泡好之安甌,将海水倒出,用自来水、洗液及蒸馏水洗刷干净后,放入烘箱中烘至 $120^{\circ}C$,由安甌一头通入过滤干空气三次,赶掉安甌中的湿气。

水样过滤完后,由抽气管抽气搅拌混合十分钟,装水管进入的空气经过海水及蒸馏水洗涤。混合好的水样,按哥本哈根方法进行封装,如图 4 所示。海水装满安瓿后,将一头用汽油喷灯封闭,冷却后,倒置,封闭另一头。

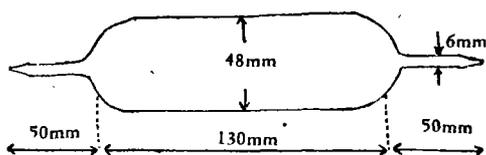


图 3 海水安瓿

封装好之安瓿,抽取最先装的、中间装的和最后装的各一瓶送入实验室,进行氯度测定。

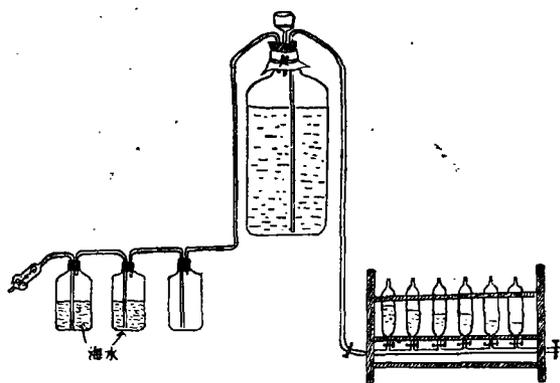


图 4 封瓶装置

氯 度 测 定

准确测定海水氯度,哥本哈根最先用 Volhard 法,近年来, Hermann^[5]改用电位滴定法测定标准海水氯度。1942 年 Miyake^[3], 1941 年 West^[6], 1949 年 Hindman^[7] 均曾研究过氯度的电位滴定法; 1953 年 Bather^[8] 曾设计了“电眼”电位滴定的仪器; 1956 Proctor^[9] 曾对电位滴定氯度作过评述。

本厂标准海水氯度测定,主要采用了 Hermann 方法,并加以改进,使用过程中,尚觉满意。

方法与步骤

测定方法是用双银电极作指示电极及参比电极,为了防止散射光分解氯化银,测定是在暗室红光下进行。

仪器:

电位差计(上海电表厂 701 型)	海水移液管
检流计(0.45×10^{-5} 厘米/微安)	微量滴定管(5 毫升, 1/100 分刻)
调速电磁搅拌器	分析天平(感量 1/10000 克)
氯度滴定管	

电极:

参比电极, 0.5mm, 白金丝 3cm, 弯成蛇形封于电极管内, 用 Ag-KCN 电镀液在低电流下镀银, 并根据 Kolthoff^[10] 意见, 用蒸馏水多次冲洗。

指示电极曾用二种, 一为白金片镀银电极, 一为银丝电极。镀银电极处理如参比电

极;銀絲电极在使用前以 $\text{HNO}_3(1:1)$ 洗滌。結果証明,两种电极效果完全一样,电极反应平衡快,也較稳定。

硝酸銀溶液:

浓硝酸銀溶液: 37.1 克/升,溶液在暗处放置多日后,以 5 号玻璃漏斗过滤。

稀硝酸銀溶液: 准确称取 100 克浓硝酸銀溶液,用无氯重蒸餾水冲至一升。

測定步驟:

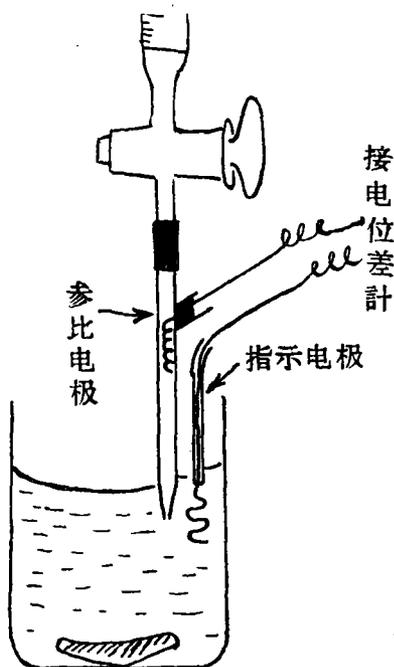


图 5 电位滴定电极装置

測定前以浓硝酸銀溶液按 Mohr 方法預測硝酸銀溶液用量。

用海水移液管移取 15 毫升海水放入已称量过之称瓶中(100 毫升)称量,称后立即去掉瓶盖,盖上一带有小孔的橡皮板,将装有浓硝酸銀的氯度滴定管嘴插入孔中,加浓硝酸銀溶液¹⁾,其量比 Mohr 法少 0.05 - 0.08 Cl‰。加后,移去橡皮板,盖好瓶塞,称量。

称后,将称瓶放在电磁攪拌器上,攪拌一分鐘,将带有参比电极及指示电极的微量滴定管插入溶液中(如图 5),进行电位滴定。最初可多加硝酸銀溶液,直至电位降至 0.19V 时,再每加入 0.05 毫升,測量一次电位,直到电位降至 0.14V,停止滴定。

結果計算:

滴定終点求法是用二級微商法,此法省略了繁杂的繪图工作,也可減少滴定过程中測量电位次数,簡化測定手續。

例:

A_{22}^* 海水

称瓶重 = 49.94810 克

称瓶 + 海水重 = 65.30415 克

海水重 = 15.35605 克

称瓶 + 海水 + 浓硝酸銀重 = 105.34973 克

浓硝酸銀重 = 40.0455 克

浮力校正后 = 40.0880 克

稀硝酸銀滴定結果

V	ΔV	P	ΔP	$\Delta P / \Delta V$	$\Delta(\Delta P / \Delta V)$	$\Delta^2 P / \Delta V^2$
$V_1 = 0.000$	—	0.2588				
$V_2 = 1.200$	$\Delta V_1 = 1.200$	0.2256				

1) 加浓硝酸銀时,不攪拌。因为攪拌时,常常会产生一薄层水凝結在橡皮板上,不攪拌,即可減少此蒸发。加入硝酸銀溶液后,再攪拌,仍可得到同样滿意的沉淀。

* A_{22} 代表第 22 批标准海水。

$V_3 = 1.500$	$\Delta V_2 = 0.300$	0.2050				
$V_4 = 1.600$	$\Delta V_3 = 0.100$	0.1915	0.0135	0.135		
$V_5 = 1.650$	$\Delta V_4 = 0.050$	0.1827	0.0088	0.176	-0.041	
$V_6 = 1.700$	$\Delta V_5 = 0.050$	0.1727	0.0100	0.200	-0.024	$\left(\frac{\Delta^2 P}{\Delta V^2}\right)_1 = 0.48$
$V_7 = 1.750$	$\Delta V_6 = 0.050$	0.1631	0.0096	0.192	+0.008	$\left(\frac{\Delta^2 P}{\Delta V^2}\right)_2 = 0.16$
$V_8 = 1.800$	$\Delta V_7 = 0.050$	0.1544	0.0087	0.174	+0.018	
$V_9 = 1.850$	$\Delta V_8 = 0.050$	0.1473				

$$\text{終点用稀硝酸銀} = V_6 + \Delta V_6 \left(\frac{\left(\frac{\Delta^2 P}{\Delta V^2}\right)_1}{\left(\frac{\Delta^2 P}{\Delta V^2}\right)_1 + \left(\frac{\Delta^2 P}{\Delta V^2}\right)_2} \right) = 1.700 + 0.050 \frac{0.48}{0.48 + 0.16}$$

$$= 1.737 \text{ 毫升}$$

1ml 稀硝酸銀溶液 ~ 0.10247 克浓硝酸銀溶液

∴ 1.737 毫升 ~ 0.1779 克浓硝酸銀

15.35605 克海水共用硝酸銀溶液 40.2659 克

$$\therefore A_{22} R^* = \frac{40.2659}{15.3561} = 2.26222$$

哥本哈根标准海水 $P_{28}(\text{Cl}\%_{00} 19.374)$ 之

$$R' = 2.62409$$

$$A_{22} \text{Cl}\%_{00} = \frac{R}{R'} \times 19.374 = 19.360。$$

方法准确度:

根据 131 个滴定結果, R 值的标准偏差平均值为 0.3×10^{-4} ; 21 个 2 次滴定标准偏差平均值为 0.7×10^{-4} ; 18 个 3 次滴定标准偏差平均值为 0.9×10^{-4} ; 5 个 4 次滴定, 标准偏差平均值为 1×10^{-4} ; 2 个 5 次滴定, 其标准偏差平均值为 1.5×10^{-4} 。

根据以上結果, 可以得出, 此法之系統誤差較小, 故測得的氯度值誤差不大于 $\pm 0.001 \text{ Cl}\%_{00}$ 。

滴定一个样品, 两人共同操作需 40—50 分钟, 三人共同操作需 25—30 分钟。

关于标准海水存放問題

有人曾怀疑, 由于海水对玻璃的腐蝕可能影响标准海水氯度值。King^[11] 1950 年曾研究存放 20 多年的国际标准海水 P_9 所形成的小粒, 形状很象 Montronite 結晶, P_9 海水的 SiO_2 含量較新鮮海水高十多倍, 其根据 P_{16} 为标准以 Mohr-Knudsen 方法, 测定了 3 个 P_9 样品, 結果如下:

1920 年哥本哈根封装时 $\text{Cl}\%_{00} 19.395\%$

* R 为一克海水所用硝酸銀溶液的克数。

三个样品分析结果 $\text{Cl}\text{‰}$ 19.40‰

结果证明,以玻璃安瓿储存海水,虽有小粒产生,用于 Mohr-Knudsen 方法,并不影响结果。

我厂曾对本厂产品进行以下试验:

以 P_{24} ($\text{Cl}\text{‰}$ 19.378) 为标准测定 A_1

58.7.8 $\text{Cl}\text{‰}$ 16.473

58.9.6 $\text{Cl}\text{‰}$ 16.473

59.4.29 $\text{Cl}\text{‰}$ 16.473

以 P_{28} ($\text{Cl}\text{‰}$ 19.374) 为标准测定 A_1 ,

59.9.7 $\text{Cl}\text{‰}$ 16.473

并对哥本哈根标准海水 P_{24} 及 P_{28} 进行了比较,结果如下:

测定时间 1959 年 9 月 7 日

P_{28} ($\text{Cl}\text{‰}$ 19.374, 7/12, 1958) P_{24} ($\text{Cl}\text{‰}$ 19.378, 6/5, 1956)

测定了 5 个样品结果

测定了 4 个样品结果

$R = 2.62415$

$R = 2.62457$

2.62415

2.62449

2.62414

2.62468

2.62404

2.62464

2.62396

平均 2.62409

平均 2.62460

$$P_{24}\text{Cl}\text{‰} = \frac{2.62460}{2.62409} \times 19.374 = 19.377\text{‰}$$

由以上结果看出,标准海水存放一、二年,氯度值并无可察觉的变化。

A_{22} 标准海水制备

为了得到氯度为 19.4 左右的海水,曾将低氯度值海水进行了低温蒸发,使达到氯度要求值。 A_{22} 标准海水是以此法制成,记录如下:

一、采水

站位: 南海某站。

水深: 75 米。

采水层: 5 米。 $\text{Cl}\text{‰}$ 19.04 $\text{S}\text{‰}$ 34.40。

现场气温: 25.3°C。

5 米水温: 27.13°C。

水色: #3。

采水日期: 1959 年 5 月。

水样取回后,6 月 24 日过滤第一遍,8 月过滤第二遍,9 月将海水分盛 5 个 1000 毫升烧杯,进行低温蒸发,当水蒸去少许,重新换水再蒸,直至氯度为 19.36 止。9 月 4 日以 5 号玻璃漏斗过滤,9 月 6 日封装于安瓿中。

9 月 11 日根据哥本哈根 P_{28} ($\text{Cl}\text{‰}$ 19.374) 标准海水测定氯度其结果如下:

P_{28}	A_{22}
$R = 2.62415$	$R = 2.62221$
2.62415	2.62217
2.62414	2.62217
2.62404	2.62215
2.62396	
平均 2.62409	平均 2.62220

$$A_{22} \text{ Cl}\% = \frac{2.6222}{2.6241} \times 19.374$$

$$= 19.360$$

制得的 A_{22} 标准海水与哥本哈根标准海水用 Mohr 法进行了比较, 结果如下:
以 37.1g 硝酸银滴定三份结果

$$A_{22} \quad 19.432 \quad P_{28} \quad 19.446_0$$

$$\alpha = -0.072 \quad \alpha = -0.072_0$$

结果证明: 以此两种标准测定同一海水氯度, 将得到同样的结果。

参 考 文 献

- [1] J. P. Jacobsen and M. Knudsen: Urnormal 1937 or Primary standard sea water 1937 Internat. Assn. Phys. Oceanogr. Pub. sci. 7: 1—38.
- [2] M. Oxner, 1946: The determination of chlorinity by the Knudsen method Translated and added by G. B. Deavey, Pub. by Woods Hole Oceanogr. Inst., U. S. A.
- [3] Y. Miyake: The preparation of standard sea water in Japan, *Jour. Oceanogr. Soc. Japan*, 1942, 1 (1, 2): 95—102. 1942, 2 (1): 29—33. 1943, 2 (2): 1—9.
- [4] J. P. McGary, 1954: Substandard reference solutions in chlorinity determination by the Knudsen method, *Jour. Mar. Res.* 13 (3): 245—253.
- [5] F. Hermann, 1953: High accuracy potentiometric determination of chlorinity of sea water, *Jour. du Cons.* 18 (3): 223—230.
- [6] L. E. West and J. P. Robinsen, 1941: Potentiometric analysis of sea water, *Jour. Mar. Res.* 4 (1): 1—10.
- [7] J. C. Hindman, L. J. Anderson and E. G. Moberg, 1949: A Precise determination of sea water using the Ag-AgCl indicator electrode, *Jour. Mar. Res.* 8 (1): 30—35.
- [8] J. M. Bathier and J. P. Riley, 1953: The precise and routine potentiometric determination of chlorinity of sea water, *Jour. du Cons.* 18 (3): 277—286.
- [9] C. M. Protor, 1956: Chlorinity titration, *Trans. Amer. Geophys. Union* 37 (1): 31—37.
- [10] I. M. Kolthoff and N. H. Furman; 1932, Potentiometric Titration, John Wiley and Sons, New York, 2nd ed.
- [11] J. King, 1954: Some note on the determination of chlorinity of sea water by comparison with International standara, *Jour. du Cons.* 16 (2): 167—174.

О ИЗГОТОВЛЕНИИ КИТАЙСКОЙ НОРМАЛЬНОЙ ВОДЫ

Завод Нормальной воды Шаньдунского океанографического института

(Резюме)

Эта статья является докладом о изготовлении нормальной воды с произвольным содержанием хлора. В ней илагаются взятие воды, фильтрация, и упаковка стеклянных балоннов с нормальной водой и т. д.. Содержание хлора в нормальной воде определяется потенциометрическим титрованием с двумя серебряными электродами с ошибкой не больше $\pm 0.001 \text{ Cl}^0/\text{oo}$.

Содержание хлора морской воды, определяемое с помощью нормальной воды с произвольным содержанием хлора, вычисляется согласно методу McGary. При этом получаемый результат совпадает с содержанием хлора, определяемом с помощью обычной нормальной воды.

Эта нормальная вода, разливаемая в стеклянных запаянных балоннах, сохраняется два года без какого-либо изменения.

Нормальная вода с содержанием хлора около $19.38 \text{ Cl}^0/\text{oo}$ была изготовлена из морской воды с малой солённостью путем её испарения.