

学校编码: 10384

密级 _____

学号: 22620071152381

廈門大學

硕士学位论文

高精度海水 pH 测定系统的研制

Development of High Precision Seawater pH Measurement
System

杨波

指导教师姓名: 李权龙 副教授

专业名称: 环境科学

论文提交日期: 2010 年 06 月

论文答辩时间: 2010 年 06 月

2010 年 06 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ）1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ）2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要	I
ABSTRACT	III
第 1 章 绪 论	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 海水碳酸盐体系简述	1
1.1.2 人类活动对海水碳酸盐体系的影响	3
1.2 pH 的定义及其研究意义	4
1.2.1 pH 的定义	4
1.2.2 pH 标度 (pH scales) 以及不同海水 pH 标度之间的换算	5
1.2.3 pH 在海水碳酸盐体系研究中的作用	6
1.3 海水 pH 的测定方法与仪器	6
1.3.1 电极电位法	6
1.3.2 分光光度法	7
1.3.3 pH 分光光度法测定仪器的研究进展	9
1.4 本课题的提出及研究内容	13
1.4.1 课题的提出	14
1.4.2 研究内容	14
第 2 章 海水 pH 船载式环流分析-分光光度测定系统	15
2.1 仪器设计部分	15
2.1.1 流路设计	15
2.1.2 流通池	17
2.1.3 试剂泵、进样泵和八通阀	20
2.1.4 光电检测系统	21
2.1.5 控制电路和控制软件	22
2.1.6 走航测定进样装置	24
2.2 实验部分	24
2.2.1 仪器与试剂	24
2.2.2 测定步骤	25
2.2.3 测定系统运行参数优化	26
2.2.4 指示剂的选择	27
2.2.5 间甲酚紫摩尔吸收比的测定	27
2.2.6 指示剂干扰的校正	28

2.2.7	实验室测试.....	29
2.2.8	海上测试.....	29
2.3	结果与讨论.....	31
2.3.1	测定系统运行参数优化结果.....	31
2.3.2	间甲酚紫的摩尔吸收比.....	31
2.3.3	指示剂干扰的校正.....	32
2.3.4	实验室测试结果.....	33
2.3.5	海上测试结果.....	34
2.4	本章小结.....	39
第 3 章 基于环流分析-分光光度法的原位海水 pH 传感器		40
3.1	仪器结构.....	40
3.2	实验部分.....	42
3.2.1	仪器与试剂.....	42
3.2.2	实验方法.....	42
3.3	结果与讨论.....	46
3.3.1	传感器精密度.....	46
3.3.2	水池原位测试结果.....	47
3.3.3	厦门西港原位测试结果.....	48
3.3.4	三亚原位测试结果.....	49
3.3.5	原位传感器功耗.....	53
3.4	本章小结.....	53
第 4 章 贡献与展望		55
参考文献		57
攻读硕士学位期间发表的论文和专利情况.....		61
致谢.....		62

Table of Contents

ABSTRACT (in Chinese)	I
ABSTRACT (in English)	III
Chapter 1 Preface	1
1.1 Research background	1
1.1.1 Brief introduction to marine carbonate system	1
1.1.2 Anthropogenic influence on marine carbonate system	3
1.2 Definition and research significance of pH	4
1.2.1 The definition of pH	4
1.2.2 pH scales and conversion between different scales	5
1.2.3 The function of pH in the study of marine carbonate system	6
1.3 Techniques and instrumentation for seawater pH measurement	6
1.3.1 Potentiometric method	6
1.3.2 Spectrophotometric method	7
1.3.3 Analytical instruments for spectrophotometric pH measurement	9
1.4 Research objectives and contents	13
1.4.1 Research objectives	14
1.4.2 Research contents	14
Chapter 2 Shipboard pH measurement system based on loop flow analysis coupled with spectrophotometric detection	15
2.1 Instrumentation	15
2.1.1 Flow design	15
2.1.2 Flow cell	17
2.1.3 Regent pump, sample pump and 8-way rotary valve	20
2.1.4 Spectrophotometric system	21
2.1.5 Control circuit and software	22
2.1.6 Sampler for underway measurement	24
2.2 Experimentation	24
2.2.1 Instruments and reagents	24
2.2.2 Measurement procedures	25
2.2.3 Optimization of measurement procedures	26
2.2.4 Indicator	27

2.2.5	Determination of molar absorbance ratios of m-cresol purple	27
2.2.6	Correction of indicator perturbation.....	28
2.2.7	Lab test	29
2.2.8	Shipboard test.....	29
2.3	Results and discussion	31
2.3.1	Optimization results of measurement procedures.....	31
2.3.2	Molar absorbance ratios of m-cresol purple	31
2.3.3	Correction of indicator perturbation.....	32
2.3.4	Results of lab test	33
2.3.5	Results of shipboard test.....	34
2.4	Summary of Chapter 2.....	39
Chapter 3 <i>In situ</i> pH sensor based on loop flow analysis coupled with spectrophotometric detection		40
3.1	Structure of the sensor.....	40
3.2	Experimentation.....	42
3.2.1	Instruments and reagents	42
3.2.2	Experimental methods	42
3.3	Results and discussion	46
3.3.1	The precision of sensor.....	46
3.3.2	<i>In situ</i> test in the tank.....	47
3.3.3	<i>In situ</i> test at Western Xiamen Bay	48
3.3.4	<i>In situ</i> test at Sanya.....	49
3.3.5	Power consumption of the sensor.....	53
3.4	Summary of Chapter 3	53
Chapter 4 Contribution and perspectives.....		55
Reference.....		57
Published articles and applied patent during the graduate study		61
Acknowledgements.....		62

摘要

pH 是海水碳酸盐体系的重要参数之一，也是海洋酸化的直接证据。海洋碳循环和海洋酸化研究需要连续精确地监测海水的 pH。

分光光度法的准确度高，精密度好，且无需校正，已经成为海洋学研究尤其是海水碳酸盐体系研究中测定 pH 的标准方法。虽然国外的科研人员研制了一系列基于分光光度法的可船载或原位测定海水 pH 的测定系统，但仍然存在诸多的缺陷，无法完全满足海洋碳循环、海水酸化甚至全球气候变化研究的需要。有鉴于此，在国家高技术研究发展计划（863 计划）的支持下，论文以海水 pH 分光光度检测方法和环流分析技术为基础，研制了船载海水 pH 测定系统和原位 pH 传感器，并进行了海上测试。主要研究内容和结果如下：

- 1) 采用自制的光电检测系统，利用环流分析-分光光度测定技术，研制了海水 pH 的船载式环流分析-分光光度测定系统，并进行了实验室和海上测试。结果表明，该测定系统的准确率达到 0.0008 ± 0.0031 ($n=14$, 实验室测定) 和 0.0059 ± 0.0189 ($n=114$, 海上测定)。在 15 天的走航测试中，测定系统共获得 pH 数据 1874 个，所反映的 pH 变化趋势与走航 CTD 上的玻璃电极的测定结果基本一致。
- 2) 在海水 pH 的船载式测定系统的基础上，研制了海水 pH 的原位传感器，并在实验室、水池、厦门西港和海南三亚珊瑚礁海域对其进行了性能测试。实验室测试结果表明其精密度在 7.52-8.26 的 pH 范围内达到 ± 0.0008 ($n=103$)；在水池和三亚海域的原位测试中，传感器的准确度分别为 0.0017 ± 0.0051 ($n=17$) 和 0.0030 ± 0.0083 ($n=78$)，达到国际上同类研究的最佳水平；在三亚 15 天的原位海试中，传感器始终正常工作，寒潮、风浪和生物附着等均未对传感器产生任何影响，充分证明了传感器的稳定性。
- 3) 本研究通过对流路、流通池和光电检测系统等方面的改进，提高了 pH 测定系统及传感器的性能。归纳如下：采用环流分析技术，使指示剂和样品的混合比保持恒定，保证了很高的 pH 测定精密度 (± 0.0008)；采用自制光电检测系统（由 3 个 LED 和 1 个光电二极管组成），通过 3 个 LED 顺序点亮的方式实现多波长检测，在保证精确测定的前提下简化了结构，同时降低系统的功耗，使原位传感器功耗小于 4 W，适合长时间的原位观测；采用了新颖的十字形流通池，避免了气泡积存现象对测定的影响。

关键词：海水 pH；环流分析；船载式测定系统；原位传感器；间甲酚紫

厦门大学博硕士学位论文摘要库

ABSTRACT

pH is an important parameter of the marine carbonate system, and it is also the direct evidence of ocean acidification. It is important to monitor the seawater pH continuously and precisely for the research of global carbon cycle and ocean acidification.

Spectrophotometric method has become the standard procedure of seawater pH measurement in researches of oceanography and marine carbon cycle due to its high accuracy, high precision and calibration free. Some works on the development of shipboard, underway and *in situ* spectrophotometric pH measurement systems and sensors have been undertaken. However, there were still a few limitations so that they couldn't fully meet the requirement of researches for marine carbon cycle, ocean acidification and global climate change. Therefore, supported by the National High Technology Research and Development Program (863 Program) of China, a shipboard seawater pH measurement system and an *in situ* pH sensor based on spectrophotometric pH measurement and loop flow analysis (LFA) technique were developed and tested in this study. The obtained results are as follows:

- 1) A laboratory-made spectrophotometric system with LED light source and photodiode detector was used to develop a shipboard spectrophotometric pH measurement system based on LFA technique. The lab and shipboard tests of the system were carried out. The results showed that the shipboard system had an accuracy of 0.0008 ± 0.0031 ($n=14$, lab test) and 0.0059 ± 0.0189 ($n=114$, shipboard test). During the 15 d underway test, 1874 measurements were taken with the system, which showed the same pH profile with glass electrode on underway CTD.
- 2) Based on the shipboard pH measurement system, an *in situ* pH sensor has been developed and tested in the lab, tank, Western Xiamen Bay and coral reef area off Sanya, Hainan. The sensor showed a precision of ± 0.0008 ($n=103$, pH=7.52-8.26) in the lab test, and an accuracy of 0.0017 ± 0.0051 ($n=17$, tank) and 0.0030 ± 0.0083 ($n=78$, Sanya) in the *in situ* tests, which reached the best level of previous

researches. The sensor ran smoothly during the 15 d *in situ* test at coral reef area off Sanya in spite of the cold wave, tide and biofouling, which showed the high stability of the sensor.

- 3) With the modifications of flow design, flow cell and spectrophotometric system, the measurement system and sensor developed in this study have overcome the defects and shortages of previous studies, which can be summarized as follows: The use of LFA flow design provided a stable mixing ratio of sample and indicator, which lead to high measurement precision (± 0.0008). The spectrophotometric system with 3 LEDs of different wavelength as the light source and one photodiode as the detector was applied in this study, and the multiple wavelength detection was achieved by sequentially lighting the 3 LEDs. As a result, the use of this spectrophotometric system simplified the structure of measurement system, and lowered the power consumption of the *in situ* pH sensor to less than 4 W, which made the sensor suitable for long term *in situ* monitoring. The use of novel cross-shaped flow cell avoided the bubble trapping and its adverse impact on spectrophotometric measurement.

Key words: seawater pH; loop flow analysis; shipboard measurement system; *in situ* sensor; m-cresol purple

第1章 绪论

1.1 研究背景

1.1.1 海水碳酸盐体系简述

海洋是一个巨大的碳酸盐缓冲体系，其中的反应和过程如图 1-1 所示。

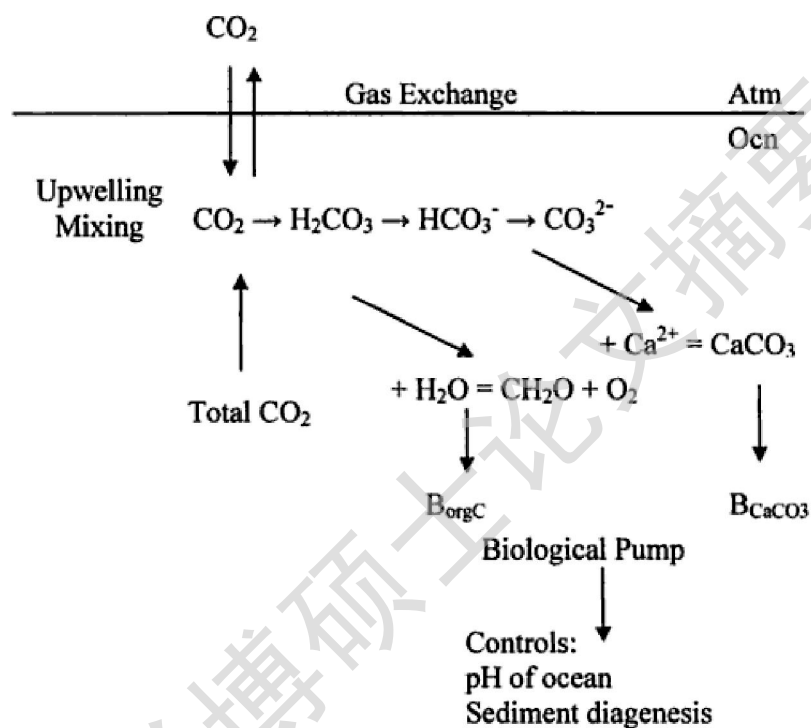
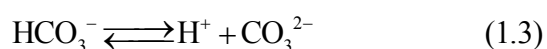
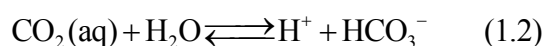
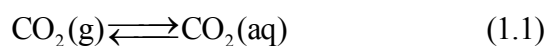


图 1-1 海水碳酸盐体系示意图^[1]

Fig.1-1 Schematic diagram of processes and reactions of carbonate system in the ocean^[1]

海水碳酸盐体系存在以下反应平衡：



其中 g, aq, s 分别表示气态、水合态和固态。

海水碳酸盐体系由以下 4 个参数表征，即 pH、二氧化碳分压 (the partial

pressure of CO_2 , $p\text{CO}_2$)、总碱度 (total alkalinity, TA) 和溶解无机碳 (dissolved inorganic carbon, DIC) [2]。

海水碳酸盐体系的化学平衡和质量平衡可表示为:

$$k_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} \quad (1.5)$$

$$k_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (1.6)$$

$$\begin{aligned} \text{DIC} &= [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \\ &\approx [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \end{aligned} \quad (1.7)$$

$$\begin{aligned} \text{TA} &= [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \\ &\approx [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \end{aligned} \quad (1.8)$$

由以上各平衡关系式可知, 测定海水碳酸盐体系 4 个参数 (pH, $p\text{CO}_2$, TA, DIC) 中的任意 2 个, 再结合碳酸的解离常数以及其他相关的物理化学参数, 便可通过计算得出另两个参数。表 1-1 列出了在给定的测定精度下, 使用不同参数进行计算时的误差传递。

表 1-1 采用不同观测参数所导致的海水碳酸盐体系各参数计算的误差传递^[3]

Table 1-1 Error propagation of calculation for marine carbonate system due to the use of different parameters^[3]

观测参数	ΔpH	ΔTA ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	ΔDIC ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	$\Delta p\text{CO}_2$ (μatm)
pH, DIC	-	± 2.7	-	± 1.8
pH, TA	-	-	± 3.8	± 2.1
pH, $p\text{CO}_2$	-	± 18	± 15	-
TA, $p\text{CO}_2$	± 0.002	-	± 3.4	-
DIC, $p\text{CO}_2$	± 0.002	± 3.0	-	-
TA, DIC	± 0.006	-	-	± 5.8

*假设各观测参数的精度为: DIC: $\pm 2 \mu\text{mol kg}^{-1}$; TA: $\pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$; pH: 0.002; $p\text{CO}_2$: $2 \mu\text{atm}$ 。

海水碳酸盐体系调控着碳在水圈、岩石圈、大气圈和生物圈之间的流动, 其重要性可以体现在以下几个方面^[3]:

- 1) 海水的 pH 主要受控于碳酸盐体系, 该体系中各组分的变化也将引起海水 pH 的变化。
- 2) 海洋生物的光合作用和呼吸作用影响海水中 CO_2 的浓度, 通过研究碳酸盐体系各参数的变化情况可以获得生物活动的相关信息。
- 3) 海洋中碳酸钙沉淀与溶解的相关研究有赖于对碳酸盐体系的了解。
- 4) 海洋是巨大的 CO_2 储库, 碳酸盐体系调控大气 CO_2 浓度, 进而影响地球的气候。

1.1.2 人类活动对海水碳酸盐体系的影响

海洋是重要的碳储库, 吸收了约 30% 的人为来源 CO_2 , 对缓冲大气 CO_2 浓度的升高具有重要作用^[4, 5]。但海洋对 CO_2 的吸收也影响着自身的碳酸盐缓冲体系, 海水 CO_2 分压升高导致酸度增加, pH 降低, 从而引起海洋酸化。自工业革命以来, 表层海水的 pH 已经下降了约 0.1^[5]。基于现有数据的预测 (假定人为排放 CO_2 的增长速度维持在当前水平) 表明, 到下世纪末, 表层海水的 pH 还将下降 0.2-0.3^[6]。图 1-2 反映了过去 200 年 (实测) 及未来 100 年 (预测) 中大气 CO_2 和海水 pH 的变化趋势。由图可见, 预计到 2100 年, 大气 CO_2 分压将上升到 700 ppm, 海水 pH 将下降到 7.85。

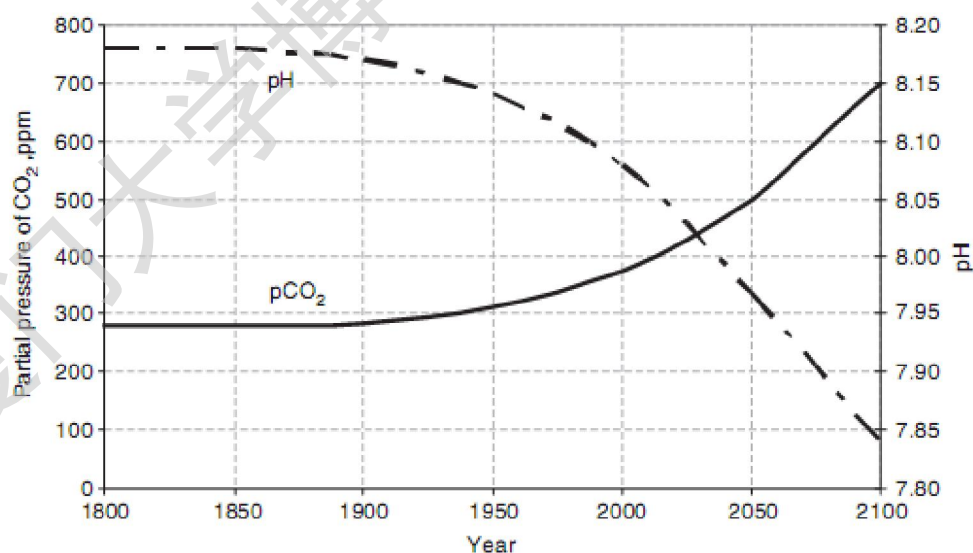


图 1-2 大气 CO_2 和海水 pH 的变化趋势^[2]

Fig. 1-2 The past and predicted change in atmospheric CO_2 and seawater pH^[2]

人为 CO_2 对海洋的入侵已改变了表层海水的 pH 并逐渐向深海延伸, 海洋酸

化所引发的海水化学和生物环境的变化将显著影响一些海洋生物（如珊瑚、软体动物和浮游生物）的生存，并可能影响海洋生态系统的平衡和生物多样性^[7]。图 1-3 显示了在不同 CO₂ 浓度下人工培养的球石藻的生长情况。图 a, b, d, e 为 *Emiliana huxleyi*, c, f 为 *Gephyrocapsa oceanica*, 图 a-c 中 CO₂ 浓度约为 300 ppm（正常浓度），图 d-f 中 CO₂ 浓度约为 780-850 ppm。在正常的 CO₂ 浓度下，球石藻的结构饱满、致密；而在较高的 CO₂ 浓度下，球石藻出现严重畸形。此实验结果证明 CO₂ 浓度的增加以及由此导致的海水 pH 的下降对海洋生物的生存有着严重的影响。

鉴于海水碳酸盐体系在碳循环中的重要性，及其变化对生态环境乃至全球气候的深远影响，对海水碳酸盐体系的研究也在不断深入。

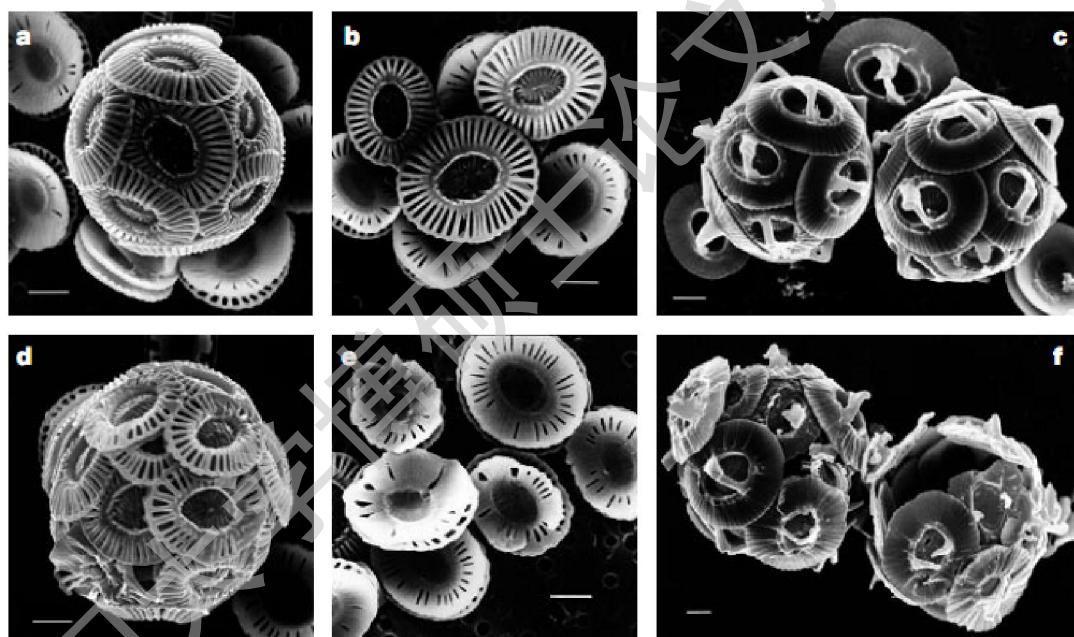


图 1-3 不同 CO₂ 浓度下的球石藻的扫描电镜图^[7]

Fig. 1-3 Scanning electron microscopy (SEM) photographs of coccolithophorids under different CO₂ concentrations^[7]

1.2 pH 的定义及其研究意义

1.2.1 pH 的定义

1909 年丹麦生物化学家 Sorensen 提出 pH 的概念并将其定义为氢离子活度的负对数，即： $\text{pH} = -\log \partial[\text{H}^+]$ (1.9)

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 给出了基于 NBS (National Bureau of Standards, 现名为 NIST: National Institute of Standard and Technology) 标准缓冲溶液的操作定义^[8], 即:

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{E(S) - E(X)}{(RT/F)\ln 10} \quad (1.10)$$

其中, $\text{pH}(X)$ 和 $\text{pH}(S)$ 分别是样品和标准缓冲溶液的 pH , $E(X)$ 和 $E(S)$ 分别是样品和标准缓冲溶液的电动势。

1.2.2 pH 标度 (pH scales) 以及不同海水 pH 标度之间的换算

目前存在多种不同且容易混淆的 pH 标度, 忽略标度差异会给相关的测定和计算带来混乱。

通常使用的 pH 标度基于 NBS 标准缓冲溶液, 适用于离子强度较低的淡水^[9]; 若将其应用于海水 pH 测定, 由于 NBS 缓冲溶液离子强度 (~0.1) 和海水样品的离子强度 (~0.7) 之间存在较大差异, 将导致液接电位的显著改变, 产生约 0.01 的测定误差^[10]。为了避免这一问题, 目前测定海水 pH 时使用的标准缓冲溶液用人工海水配制, 以降低由液接电位差别所引起的测定误差。

根据氢离子浓度定义的不同, 海洋学中先后引入了“自由氢离子标度 (Free scale)”, “总氢离子标度 (Total scale)”和“海水氢离子标度 (Seawater scale)”3 种海水 pH 标度^[11-14]。不同海水 pH 标度的差异在于对氢离子浓度定义的不同, 而具体反映在配制标准缓冲溶液时使用的人工海水组分的差别^[2]: 自由氢离子标度使用的人工海水只包含完全解离的主要盐类物质, 总氢离子标度还包含不完全解离的硫酸盐, 海水氢离子标度则需进一步考虑 HF 的解离平衡。不同标度的对比如表 1-2 所示。目前在海洋学研究中最常使用的是总氢离子标度。

表 1-2 不同 pH 标度的对比

Table 1-2 Comparison of different pH scales

pH 标度	氢离子浓度定义
NBS	$[\text{H}^+]_{\text{NBS}} \approx \partial(\text{H}^+)$
自由氢离子标度	$[\text{H}^+]_{\text{F}} \approx [\text{H}^+]$

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库