第15卷 第6期 海 洋 学 报 Vol.15, No.6
1993-11 ACTA OCEANOLOGICA SINICA November, 1993

国际间二氧化碳参数之互校

陈镇东 王树伦

（中山大学海洋地质研究所，高雄）

摘 要 海洋中二氧化碳系统的研究，需要分析pH、总碱度(TA)、总二氧化碳(TCO_2)及二氧化碳分压(pCO_2)．但因全球各实验室的水平不等，导致数据间无法互相比较．笔者会同美国木洞海洋研究所的P.Brewer及法国巴黎第六大学的A.Poisson进行了互校工作．初步互校结果显示IAPSO标准海水可用作TA的标准，3个实验室平均值之差距仅为1.8 μmol/kg(0.08‰)．TCO_2及pH之互校结果则较不理想，除实验误差外，标准海水内的有机质分解，也可能导致TCO_2及pH的改变．

进一步互校由全球9个国家和地区的12个实验室参加，结果很不理想．建议日后由二三位公认可靠的专家进行小规模互校，找出出现差异的原因后，再制作标准溶液供不同国家和地区使用．

关键词 海水 二氧化碳 pH 碱度 pCO_2 校正

前 言

二氧化碳系统控制了海水的酸碱度，历年来均为海洋研究的重点．近年来由于对温室效应的关切，石化燃料二氧化碳在海洋中的分布尤其引人注目[1~8]．

海水中二氧化碳系统的研究，只需分析4项碳酸盐参数中的两项即可得到其他两项．此4项参数为pH、总碱度（TA）、总二氧化碳（TCO_2）及二氧化碳分压（pCO_2）．目前每年均有数以万计的数据出现，但因各实验室品保/品管的水准不同，导致数据间无法互相比较．因此，1985年底，本文作者即倡导推动跨国性的比对，并谋求制造全球共同的标准．

1 初步互校

IAPSO的盐度标准海水已在全球海洋界使用多年，若能同时将此海水当成二氧化碳标准，可一物二用，且其销售网甚广，十分理想．因此笔者即与美国木洞海洋研究所的P.Brewer及法国巴黎第六大学的A.Poisson合作，合资请IAPSO的F.Culkin，依制造盐度标准海水的步骤制成一批海水，分送3个实验室，分别于1986年8月至1987年11月间进行分析．

本文于1992-08-04收到，修改稿于1992-12-14收到．

1.1 TA

笔者分两次分析11个样品，TA的精确度（1σ）分别为3.0及3.4 μeq/kg. Brewer及Poisson的精确度亦优于6.7 μmol/kg[4]，全部32个样品的总精确度为3.9 μmol/kg，平均值为2 294.3 μmol/kg（表1）.由此资料得知，3个实验室平均值间的最大差异仅达1.8 μmol/kg（0.08%），显示标准海水TA的稳定度及各瓶间的水质差异小于测量误差. 同时测量误差离JGOFS及WOCE理想值1 μmol/kg[5]的偏差已不远，故可当作TA的标准溶液. 笔者于1992年12月重新测量3个剩余样品，所得数值为2292.8±0.9 μmol/kg，可见TA样品长期储存无大问题.

表 1 3个实验室得到的初步总碱度、总二氧化碳及pH的平均值[4]

负责人	分析日期	$\overline{TA}$ (μmol/kg)	$\overline{TCO_2}$ (μmol/kg)	$\overline{pH}$*
Brewer	1986-08	2 293.4±3.8(10)**	2 119.4±3.8(10)	tp=7.785±0.011(10)
Poisson	1986-12	2 295.1±6.7(6)	2 095.0±2.6(6)	tp=7.839±0.008(6)
Poisson	1987-02	2 294.4±4.0(5)	2 105.0±3.8(5)	tp=7.817±0.009(5)
本文作者	1987-06	2 293.8±3.0(6)	2 083.3±6.4(6)	NBS=7.965±0.008(6)
本文作者	1987-11	2 295.2±3.4(5)	2 079.8±1.6(5)	NBS=7.986±0.003(5)
总计	1986-08～1987-11	2 294.3±3.9(32)	2 099.5±15.9(32)	tp=7.813±0.026(21)
				NBS=7.974±0.013(11)

* tp为根据总质子浓度标准，NBS为根据美国国家标准局标准.

** 括号内为样品数.

表 2 NBS及苏联所用缓冲溶液的互校

缓冲溶液	所测得pH	差距
4.004(NBS)	4.004	标准
4.01(苏联)	3.998	−0.012
6.86(苏联)	6.860	0.000
6.863(NBS)	6.864	0.001
7.415(NBS)	7.415	标准
9.18(苏联)	9.187	0.007

1.2 TCO_2

TCO_2的结果较差（见表1）. 虽然各实验室精确度均优于6.4 μmol/kg，但实验室间的差别甚大，高达39.6 μmol/kg. 32个样品的平均值为2 099.5 μmol/kg，标准偏差为15.9 μmol/kg，远大于理想值1 μmol/kg[5,6]. 同时，不同时间所测定的TCO_2差别甚大. 因此，此结果尚无法用以判断IAPSO标准海水是否可用于标定TCO_2.

1.3 pH

当初对是否将pH列入互校有若干不同意见. 曾有学者根据其个人的经验，报道海水中

的pH测定，精确度甚差，仅至0.02 pH单位[7]，因此.不建议列入互校项目. 然而其他资料显示，pH的测量精确度可达0.003单位[8,9]，准确度亦佳[10]. 使用NBS延冲溶液pH 4.004（0.05mol/dm³$KHC_8H_4O_4$），6.863（0.025 mol/dm³KH_2PO_4及Na_2HPO_4），7.415(0.008 695 mol/dm⁴KH_2PO_4及0.030 43 mol/dm³Na_2HPO_4)，与原苏联所用之缓冲溶液pH4.01(0.05 mol/dm³$KHC_8H_4O_4$)、6.86（0.025 mol/dm³Na_2HPO_4及KH_2PO_4）、9.18（0.01mol/dm³$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$）的互校[8]，结果差距最大者仅为0.012，平均差距仅0.006（表2）. 笔者1984年于印度洋勘探时，曾有一次利用11个Rosette采水器，于3 400 m处取得11个水样，各分装4小瓶，一共44个样品，所测得pH的精确度（1σ）为0.0027[9]. 电极法与光电比色法的互校，差异仅为0.012[10]. 以上均显示pH的精确度可靠，互校结果亦表示准确度亦无大问题，再加上pH容易测量，故最后决定将pH纳入互校项目之一.

pH之测定根据两种标准执行. Brewer及Poisson的数据根据总质子浓度标准tp[11]，笔者根据美国NBS（现改名NIST）标准[8]. 各作者的标准偏差均优于0.011，但不同时间测定的差别甚大，导致Brewer及Poisson的平均值为7.813，总标准偏差达0.026. 笔者的平均值为7.974，总标准偏差为0.013(见表1). 若将总质子浓度标准改为NBS标准，Brewer及Poisson之平均值为7.947，与笔者所得尚有一段距离（0.027 pH单位）. 此结果亦显示IAPSO标准海水尚无法作pH标准. 理由可能是标准海水中的有机质分解改变了海水组成，有机质分解并不改变氯度，但却增加了二氧化碳浓度，降低pH，增加导电度. 因此有机质分解得愈多，相对而言，以导电度测得的盐度(S_{cond}；以IAPSO P64为标准)，愈高于以氯度换算之盐度（S_{chlo}），同时pH愈低[12~14]. 图1的确显示有此倾向.

2 进一步互校

Brewer、Poisson及笔者的初步结果显示，IAPSO盐度标准海水亦可能当作TA标准，因此决定扩大规模举行互校. 经多方征求合作者之后，除笔者外共有8个国家的11位学者参加了正式互校，其名单如下[4]：

BREGANT D., Istituto Talassografico di Trieste, Italy

CARLBERG S.R., Swedish Meteorological and Hydrological Institute, Oceanographical Laboratory, Göteborg, Sweden

CHIPMAN D. W., Lamont-Doherty Geological Observatory of Columbia University, Geochemistry Division, Palisades, N.Y., USA

COPIN-MONTEGUT C.,Centre d'Etudes et de Recherches Oceanographiques de Villefranche-sur-Mer, Laboratoire de Physiqe et Chimie Marines,Universite Pierre et Marie Curie, Villefranche-sur-Mer, France

JONES E.P., Bedford Institute of Oceanography, Dartmonth,N.S.,Canada

KEELING C.D., Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, Cal., USA

OUDOT C., Institut Francais de Recherche Scientifique pour le developpement en cooperation, Dakar, Republique du Senegal

PEREZ F.F., Instituto de Investigacions Marinas, Vigo, Espana

POISSON A.,Laboratoire de Physique et Chimie Marines,Universite Pierre et Marie Curie, Paris, France
ROBINSON C., University College of North Wales, School of Ocean Sciences, Marine Science Laboratories, Gwynedd, Wales, U.K.
WONG C.S., Institute of Ocean Sciences, Sidney, B.C., Canada

IAPSO共制作了4种标准海水，盐度分别为7.950、29.974、35.380及38.254，以下简要记述了互校结果.

2.1 TA

有两个实验室的数据，远离其他10个研究室之平均值[4]（其中1个的差异达50 μmol/kg，另一个超过100 μmol/kg）. 盐度差亦超过0.1×10^{-3}，故假定这两个实验室的品保/品管品质不佳，不再列入考虑.

剔除上两个实验室后，其他10个实验室数据[4]在盐度7.950、29.974、35.380及38.245时之最大误差分别为14（2.6%）、28（1.5%）、31（1.4%）及26（1.1%）μmol/kg. 各实验室数据平均值间的最大误差为13（2.5%）、22（1.1%）、21（0.9%）及24（1.0%）（见表3、4）.这些差异为各实验室数据精确度的5～10倍，显示有些实验室的准确度仍有问题. 图2a表示了盐度为35.380时，各实验室数据的分布.

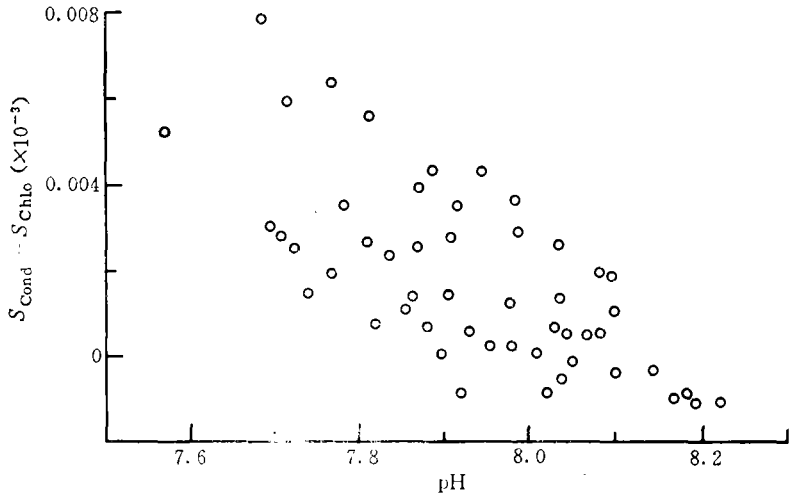


图1 不同批号的IAPSO标准海水S_{cond}-S_{chlo}相对于pH作图

全球海洋通量联合研究（JGOFS）的要求为0.05%[5]，目前对盐度超出30的海水而言，最大误差为1%. JGOFS最近将边缘海研究纳为重点[15]，TA则是边缘海研究的重要参数[16~18]；然而于低盐度时，互校的最大误差达2.5%，结果并不理想.

2.2 TCO_2

总二氧化碳以电位法及酸化后萃取法测量[4]. 前者在盐度7.950、29.974、35.380及38.254时，分别较后者高出9、11、19、20μmol/kg（表3）.

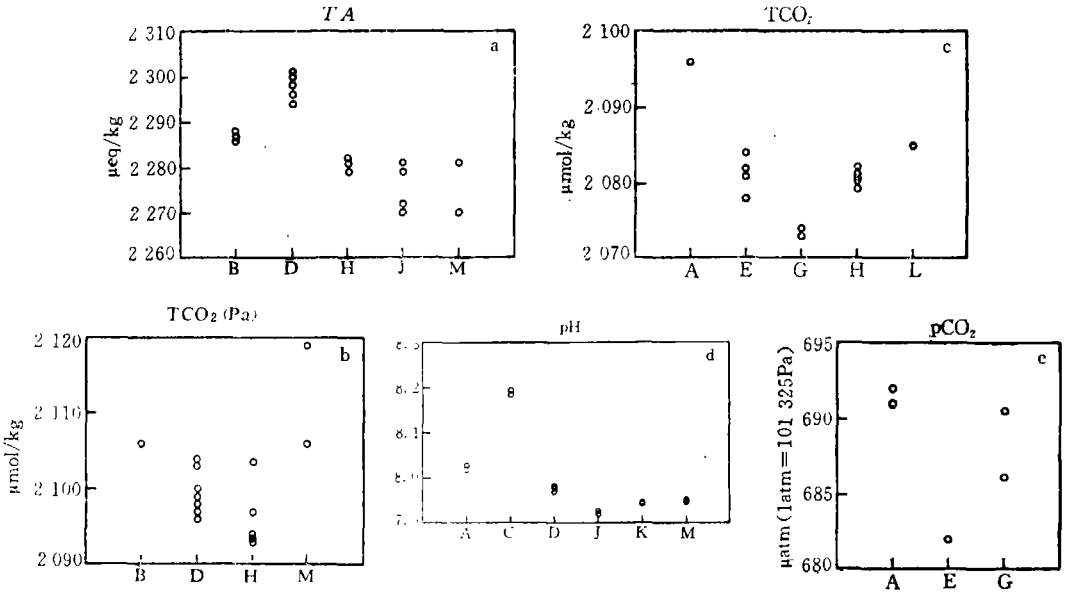


图 2 盐度为35.38时不同实验室TA、TCO_2(P)、TCO_2、pH及pCO_2的数据分布

表 3 盐度为35.38时各实验室数据

实验室	TA (μmol/kg)	实验室	TCO_2(P) (μmol/kg)	实验室	TCO_2 (μmol/kg)	实验室	pH	实验室	pCO_2
B	2 287	B	2 106	A	2 096	A	8.021	A	692
B	2 288	D	2 098	E	2 082	A	8.027	A	691
B	2 286	D	2 099	E	2 081	C	8.195	E	682
B	2 288	D	2 097	E	2 078	C	8.185	G	686.2
D	2 296	D	2 096	E	2 084	D	7.977	G	690.5
D	2 298	D	2 103	G	2 073	D	7.980		
D	2 298	D	2 100	G	2 074	D	7.983		
D	2 298	D	2 104	H	2 080.3	D	7.976		
D	2 296	H	2 094	H	2 082.2	D	7.971		
D	2 296	H	2 093	H	2 080.6	D	7.972		
D	2 294	H	2 097	H	2 081.2	D	7.969		
D	2 296	H	2 093.5	H	2 079.3	J	7.923		
D	2 300	H	2 103.5	L	2 085	J	7.927		
D	2 296	M	2 119			K	7.948		
D	2 301	M	2 106			K	7.946		
D	2 294					M	7.949		
H	2 282					M	7.952		
H	2 279								
H	2 281								
H	2 282								
J	2 272								
J	2 279								
M	2 281								
M	2 270								

表 4 全球TA、TCO_2、pH及pCO_2互校结果

盐度	7.950	29.974	35.380	38.254
TA:				
所有数据之最大差异	14(2.6%)	28(1.5%)	31(1.4%)	26(1.1%)
各实验室平均值之最大差异	13(2.5%)	22(1.1%)	21(0.9%)	24(1.0%)
TCO_2:				
所有数据之最大差异	11(2.2%)[1]	24(1.4%)	28(1.6%)	20(0.9%)
	9(1.4%)[2]	36(2.1%)	35(2.0%)	47(2.1%)
各实验室平均值之最大差异	1(0.2%)[1]	15(0.8%)	18(1.0%)	18(0.8%)
	5(1.0%)[2]	29(1.7%)	23(1.3%)	36(1.6%)
pH:				
所有数据之最大差异	0.4381[3]	0.101	0.104	0.099
	—	0.014[5]	0.005	0.004
	0.036[4]	0.014	0.024	0.010
pCO_2:				
所有数据之最大差异	53(18%)	26(4.7%)	12(1.7%)	18(2.9%)
各实验室平均值之最大差异	48(16%)	21(3.9%)	9(1.3%)	15(2.4%)

1.电位法 2.酸化后萃取法 3.NBS标准 4.利用测TA时之电位所得，tp标准，仅一实验室 5.实测tp标准，仅一实验室.

以电位法测量的各实验室数据最大误差分别为11（2.2%）、24(1.4%)、28（1.6%）、20（0.9%）. 各实验室平均值之最大误差为1（0.2%）、15（0.8%）、18（1.0%）及18（0.8%）（见表3、4）. 图2b的TCO_2（P）表示在盐度35.380时，以电位法测量的各实验室数据的分布情形.

以萃取法所得的各实验室最大误差分别为9（1.4%）、36（2.1%）、35（2.0%）及47（2.1%）. 平均值之最大误差为5（1.0%）、29（1.7%）、23（1.3%）及36（1.6%）（表3，4）. 图2c的TCO_2为盐度35.380时，以萃取法测量的结果. 电位法的误差似乎稍小于萃取法所得，但两者误差均远大于1 μmol/kg之理想值[5]. 上述结果表明TCO_2的测定尚有问题，IAPSO标准海水的性质亦未必稳定.

2.3 pH

pH的测量数据仍然甚为杂乱[4]. 共有4个实验室利用NBS标准直测pH，1个实验室利用tp标准直测，利用测定TA时的初始电位计算tp. 在S=7.950时使用NBS标准的4个实验室间的pH最大误差高达0.438. 使用tp直测的实验室最大误差为0.036. 但此数据并不表示tp标准低于NBS标准，因后者是4个实验室之间的最大差距.

于S=29.974、35.380及38.254时，4个实验室间的最大误差均为0.1左右，单一实验室tp的最大误差则均小于0.024（见表3、4）. 盐度为35.38时，NBS标准所得平均值为8.022，直测tp者为7.813，测TA时所得为7.841. 由于tp值较NBS值低0.134[11]，若将tp值修正为NBS值，可得7.947及7.975，仍较NBS直测值8.022为低. 以上数据表明pH之互校失败，除

标准海水本身改变外，各实验室本身的品保/品管仍需加强. 图2d是修正为NBS标准后，各实验室在盐度为35.380时数据的分布.

2.4 pCO_2

此次互校仅有3个实验室测量pCO_2（表3），表4列出不同盐度时，各实验室间的最大差距[4]为S=7.950时的53 μatm（18%）(以下1atm=101 325Pa）.在这个盐度各实验室平均值的差距亦达48 μatm（16%）.当S=29.974时以上两个差距降低为26(4.7%)及21(3.9%) μatm. 当S=35.380时此差距降至12（1.7%）及9（1.3%）μatm（图2e），S=38.254时为18（2.9%）及15（2.4%）μatm，仍然远高于一般可得的0.05%精密度. 由于测量气体pCO_2的精确度及准确度均可达0.1%，因此测量海水时产生的巨大差距可能是因为海水平衡器（equilibrator）的差距. 由于各实验室所用的海水样品置于不同人所设计的平衡器中，平衡器内气体与海水平衡效率不等，导致测量气体时结果不同. 因此下一步互校可能应由平衡器着手.

3 结论

虽然很多实验室自认数据可靠，但经互校后立即可发现若干实验室的品保/品管有问题. 由Brewer、Poisson及笔者进行的初步互校表明，IAPSO标准海水可作为TA的标准[19]，3个实验室平均值的最大差异仅达1.8 μmol/kg（0.08%）.但是TCO_2及pH有较大差距.

扩大互校结果很不理想. 即使将明显有误的两个实验室剔除，各实验室间的差距仍然远大于个别的精确度. 在此情况下再进行大规模互校并无意义. 较可行的作法是由二三位公认可靠的专家进行小规模互校，找出出现差异的原因后，再制作标准溶液供各国使用. 目前已由美国Scripps Institute of Oceanography的A.Dickson负责推动进一步的TCO_2互校.

感谢P.Brewer及A.Poisson参加初步互校工作，后续的扩大互校是由A.Poisson及IAPSO的F.Culkin负责. 部分研究经费来自NSC82-0209-M110-041.

参考文献

1 Chen C T and F J Millero. Gradual increase of oceanic CO_2. Nature, 1979, 277, 205～206

2 Chen C T. On the depth of anthropogenic CO_2 penetration in the Atlantic and Pacific Oceans. Oceanologica Acta, 1987, 10, 97～102

3 陈镇东，吴朝荣. 红海与西北印度洋之人为二氧化碳. 海洋与湖沼，1991, 22, 434～442

4 Poisson A, F Culkin and P Ridout. Results of a TA and TCO_2 intercomparison. UNESCO, ICES, SCOR, Unpublished manuscript, 50

5 Poisson A, F Culkin and P Ridout. Intercomparison of CO_2 measurements. Deep-Sea Res., 1990, 37(40): 1647～1650.

6 SCOR. Oceanic CO_2 measurements. Report of Working Group 75 Prepared at Les Houches, France, Oct, 1985, 25

7 Takahashi T and D Chipman. The pCO_2 and pH measurements in descrete seawater samples during the TTO test cruise, Oct. 16～Nov.11 1980, LDGO Cruise Report, 18

8 Chen C T. Carbonate chemistry of the Weddell Sea. DOE Technical Report, DOE/EV/10611-4, 1984, 118

9 Chen C T, A Poisson and C Goyet. Preliminary data report for the INDIVAT 1 AND INDIGO 1/INDIVAT 3 cruises in the Indian Ocean. DOE Technical Report, DOE/NBB-0074 , 1986, 106

10 Byrne R H, G Robert-Baldo, S W Thompson and C T Chen. Seawater pH measurements: an at-sea comparison of spectrophotometric and potentiometric methods. Deep-Sea Research, 1988, 35(8): 1405～1410

11 Bates R G. pH measurements in the marine environment. Pure and Appl. Chem., 1982, 54, 229～232

12 Park K. Reliability of the international standard seawaters as standards for the conductometric determination of salinity. Deep-Sea Res., 1964, 11, 85

13 UNESCO. Eighth report of the joint panel on oceanographic tables and standards. UNESCO Technical Papers in Marine Science, 1978, 28, 35

14 Chen C T and L I Gordon. Effect of the inhomogeneity of composition on conductivity of IAPSO Standard Seawater. Exposure, 1979, 6(6): 1～6

15 C T A Chen, Y C Chung, V Damiani, S Krishnaswami, K K Liu, E Okemwa and G Quraishee. 第六次世界海洋通量研究科学指导会议陆缘海域研究小组报告. 海洋科技会刊, 1992, 10, 73～77

16 Wong T F, Pai S C, Liu K K, Liu C T and C T A Chen. Variability of the chemical hydrography at the frontal region between the East China Sea and the Kuroshio north-east of Taiwan. Est. Coast. Shelf Sci., 1991, 33, 105～120

17 Chen C T A. Carbonate chemistry of the wintertime Bering Sea marginal ice zone. Cont. Shelf Res., 1992, 13, 67～89

18 吴朝荣，陈镇东. 红海的碳化学研究. 海洋学报, 1992, 14(3): 55～64

19 Goyet C, A Poisson, C Brunet and F Culkin. IAPSO standard seawater as a reference standard for alkalinity determinations. Deep-Sea Res., 1985, 32, 1437～1443