

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2016.06.07

# 海水 pH 标准物质生产装置的研建

石超英, 王聪, 王爱军, 张晓慧

(国家海洋标准计量中心, 天津 300112)

**摘要:** pH 是海洋碳循环系统的重要参数之一, 现有的 pH 标准物质是以纯水配制的缓冲溶液, 以人工海水为介质的海水 pH 标准物质能消除液接误差, 更适合于碳酸盐体系各分量的分析, 因此有必要研究海水 pH 标准物质的批量生产方法, 使其产品化、市场化。本文具体描述了海水 pH 标准物质生产装置的研制原理, 从脱气、定量调配、分装三个环节详细描述了该生产装置的工艺流程。从中间过程控制和标准物质成品验证两方面对该生产装置进行了试验验证, 验证结果表明该生产装置基本具备生产海水 pH 标准物质的能力, 并对后续工作提出建议。

**关键词:** 海水 pH 标准物质; 生产装置; 工艺流程; 均匀性

中图分类号: TB99

文献标识码: A

文章编号: 1674-5795(2016)06-0026-04

## Establishment of the Production Device of Seawater pH Standard Material

SHI Chaoying, WANG Cong, WANG Aijun, ZHANG Xiaohui

(National Center Of Ocean Standard And Metrology, Tianjin 300112, China)

**Abstract:** pH is one of the important parameters of the ocean carbon cycle system. The existing pH standard material is prepared with purified water buffer solution, while the pH of seawater reference material in artificial seawater can eliminate the liquid junction error, which is more suitable to the analysis of the various components of the carbonate system. So it is necessary to study production method of the seawater pH of standard material, and make it commercially available in the market. This paper describes the research principle of seawater pH of standard material production device, and the process of the device from degassing, quantitative allocation, and packing. The production device is verified by test from the middle process control and standard completed product verification. The test results show that the seawater pH of standard material production device has basic production ability and put forward some suggestions for the future work.

**Key words:** seawater pH standard material; production device; technological process; uniformity

## 0 引言

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。溶解无机碳、总碱度、二氧化碳分压和 pH 这四个参数是海洋碳循环系统的重要参数, 缺一不可。在不同研究体系中对这些参数的测量精确度要求也不同, 如碳酸盐体系各分量要求其误差不大于 $\pm 0.005$ , 碳酸盐体系表观常数要求其误差不大于 $\pm 0.001$ 。

现有标准缓冲溶液的离子强度为 0.1, 对于低离子强度的样品,  $E_k$  值与标准缓冲溶液基本接近, 可得到较为恒定的结果。对于海水样品, 离子强度约为 0.7。参比电极的外参比液和待测溶液(标准缓冲溶液、海水

样品)之间存在液体接界电位  $E_j$ 。  $E_j$  因标准缓冲溶液与海水样品而不同。按现有标准测定海水样品得到的 pH 实测值中包含了液接电位差  $\Delta E_j$  重现不好, 且无法测量或者计算<sup>[1]</sup>。

为解决测量海水 pH 时液接电位差问题, Hansson (1973) 建议使用人工海水配制标准缓冲溶液, 即将 tris (三羟甲基氨基甲烷) 配制在不同盐度的人工海水中<sup>[2]</sup>, 被称为 Hansson 标度的标准缓冲溶液, 该标准缓冲溶液与海水样品的离子强度相同而使液接电位相互抵消, 因此测定结果准确、重现性好, 适用于碳酸盐体系各分量的分析。为了便于区分, 目前常用的 pH 缓冲溶液(包括邻苯二甲酸氢钾、混合磷酸盐和硼砂)被称为 NBS 标度的标准缓冲溶液, 该缓冲溶液便于操作但精确度不够, 适用于总碳酸盐的分析。两类标物各有特色, 在不同研究体系中选择不同的标准, 都具有一定的市场需求, 因此有必要研究 Hansson 标度的标准缓冲溶液的批量生产方法, 使其产品化、市场化。

收稿日期: 2016-09-05

基金项目: 海洋环境监测用标准物质研制(2016YFF0201104)

作者简介: 石超英(1982-), 女, 工程师, 硕士, 研究方向为海洋化学计量。

本工作在少量制备 Hansson 标度的标准缓冲溶液的基础上,加工设计了批量生产 Hansson 标度的标准缓冲溶液的生产装置,并试验验证其性能是否合格。由于 Hansson 标度的标准缓冲溶液是以人工海水为基质的,因此生产的标物成为海水 pH 标准物质,其生产装置则成为海水 pH 标准物质生产装置。

## 1 海水 pH 标准物质生产装置的研制

### 1.1 生产装置的原理

蒸馏水经脱气膜脱除水体中溶解的  $\text{CO}_2$  等气体,得到脱气水备用,调节盐度的各类化学物质和调节 pH 的 tris(三羟甲基氨基甲烷)分别用天平称取后用脱气蒸馏水溶解,依次加入调节水箱中,由天平为溶液最终定量,将配制好的溶液经过磁力搅拌充分搅拌均匀,然后从调节水箱出水,经过蠕动泵灌装分瓶。

### 1.2 工艺流程设计

海水 pH 标准物质生产装置包括脱气、定量调配、分装三个环节,其具体流程见图 1。

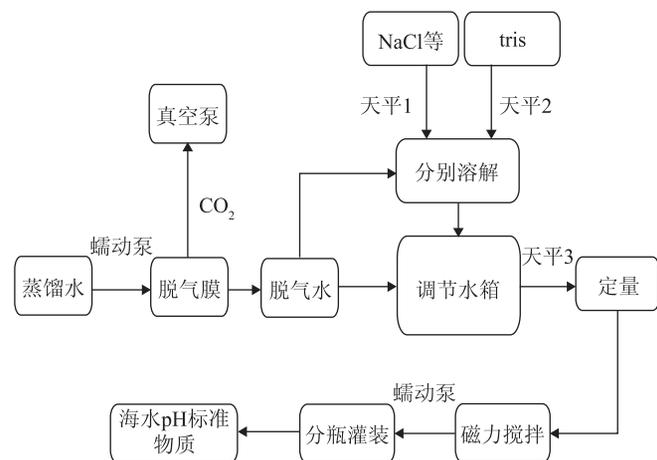


图1 海水 pH 标准物质生产装置的工艺流程图

#### 1.2.1 脱气环节

脱气指对生产海水 pH 标准物质的蒸馏水需要先脱除水体中溶解的  $\text{CO}_2$  等气体,排除  $\text{CO}_2$  对水体中 pH 的影响(经脱气膜脱除气体后的蒸馏水以下称脱气蒸馏水)。常见的脱气方法有煮沸、超声和脱气膜等多种方法,考虑到需要水体量大,本装置经过比较采用脱气膜法。

脱气膜法的原理是聚丙烯中空纤维膜允许水和气体从膜的两侧相互接触,因为膜是疏水性的,液体不能透过膜的微孔。当保持真空时,在气相和液相界面间会建立分压力梯度。以降低气相的分压,从而趋使气体从液相透过膜壁进入气相,转移到气相的  $\text{CO}_2$  又被真空泵排出到膜外。真空度将影响脱气效率,真空

度越高,出水溶解气体浓度越小。

#### 1.2.2 定量调配环节

定量调配环节主要由三种不同量程的精密天平来完成,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等调节盐度的化学物质用量程为 0~5100 g 的精密天平(以下称天平 1)称取,调节 pH 的 tris 由量程为 0~100 g 的精密分析天平(以下称天平 2)称取,所有化学试剂称取后经脱气蒸馏水溶解依次加入水箱中,最后由量程为 0~64 kg 的精密天平(以下称天平 3)为溶液最终定量。

调节水箱加水后较重,不方便移动,因此在使用天平 3 定量前后移动均需要移动车,特在调节水箱两边加上扶手便于搬运车固定水箱,移动车便于移动操作,可载重需大于 60 kg,水平移动距离大于 1 m。

#### 1.2.3 分装环节

分装环节包括将配制好的溶液经过磁力搅拌充分搅拌使其均匀一致,然后从调节水箱出水经过蠕动泵分瓶灌装,保证每个瓶子灌满 150 mL,避免瓶中残留  $\text{CO}_2$  影响标准物质的长期稳定性。

### 1.3 所需化学试剂及主要仪器

#### 1.3.1 化学试剂

$\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  和浓  $\text{HCl}$  均为优级纯。三羟甲基氨基甲烷(以下简称为 tris)为 Merck 超纯试剂。蒸馏水需去除  $\text{CO}_2$  [4-5]。

#### 1.3.2 指示剂

间甲酚紫溶液(pH 值调节到  $7.9 \pm 0.1$  的浓 m-甲酚紫溶液(2 mmol/dm<sup>3</sup>)):取间甲酚紫 0.1 g,加 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液 10 ml 使溶解,再加水稀释至 100 mL,即得。变色范围为 pH(7.5~9.2)(黄→紫)。

#### 1.3.3 仪器及主要配件

①AS-C3 型溶解性无机碳分析仪;②8400B 高精度实验室盐度计;③紫外-可见-近红外分光光度计(岛津 UV-3600,波长 280~3300 nm),自动控温系统,温度控制精度要求在 0.1℃;④精密天平:量程分别为 0~5100 g, 0~100 g, 0~64 kg。

## 2 生产装置性能验证

按照海水 pH 标准物质生产装置的工艺流程配制 40 kg 标准溶液,搅拌均匀后分瓶灌装,从中间过程控制和标准物质成品验证两部分对海水 pH 标准物质生产装置的性能进行验证试验。

### 2.1 中间过程控制

#### 2.1.1 脱气效果

开启真空泵,启动脱气装置,当真空泵显示真空

度小于 0.2 MPa 时开始接脱气水, 前后分三次用 2 L 量筒分别接水 30 s, 测试其出水量, 另外再取三瓶脱气水各 220 mL, 用总溶解无机碳分析仪对其进行总溶解无机碳含量测定。

从表 1 看出, 脱气装置出水速率为 2.66 L/min, 总溶解无机碳含量为未检出, 能够达到除去气体的作用。

表 1 脱气装置出水速率及其总溶解无机碳含量

出水量	序号	取水量/mL	平均出水速率
	1	1330	2.66 L/min
	2	1330	
3	1330		
总溶解无机碳	序号	总溶解无机碳 / ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}$ )	总溶解无机碳含量
	1	未检出	未检出
	2	未检出	
	3	未检出	

### 2.1.2 定量调配过程

考虑到海水中 pH 随着温度的变化而变化, 需要对配制的标准物质中各化学物质含量精确控制, 从而保证不同批次海水 pH 标准物质的 pH 值一致。因此, 定量调制环节主要通过精密天平来控制, 本装置所使用的三台精密天平均送至天津市计量院进行检定, 确保定量调制环节准确可靠具有溯源性, 具体参数如表 2。

表 2 三台精密天平的具体参数

天平	量程	实际分度值	偏载误差	重复性	示值误差
天平 1	0~5100 g	0.01 g	0.02 g	0.01 g	0.04 g
天平 2	0~100 g	0.01 mg	0.13 mg	0.02 mg	0.06 mg
天平 3	0~64 kg	0.1 g	0.1 g	0.1 g	0.3 g

## 2.2 标准物质成品验证

标准物质成品验证主要包括标准物质的 pH 均匀性和盐度均匀性及其稳定性。(由于时间原因, 稳定性检验数据不足, 还有待于进一步的试验, 此处暂时不做具体描述。)

先在调节水箱中接 35 L 脱气水, 依次加入经精密天平准确称量的 NaCl, KCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ , HCl 和 tris 等化学试剂, 继续加入脱气水到溶液净重 38.328 kg, 启动搅拌装置, 使化学试剂充分溶解, 加预先配制好的人工海水至溶液净重 40.000 kg, 继续搅

拌 30 min 使其上下层均匀一致, 然后从调节水箱出水经过蠕动泵分瓶罐装, 共灌装 140 瓶海水 pH 标准物质, 均匀选取 9 瓶用紫外分光光度计测定其在 25℃ 时的 pH 值<sup>[6]</sup>, 在间隔 40 瓶处插空用装盐度的专用瓶子取水 3 瓶, 用 8400B 高精度实验盐度计测定其盐度, 测定的结果用格拉布斯准则检验并剔除异常值<sup>[7]</sup>, 结果分别见表 3 和表 4, 并按照 F 检验法对 pH 和盐度进行均匀性检验。

表 3 海水 pH 标准物质的 pH 均匀性检验结果(25℃)

样品号	pH			pH 平均值
	1	2	3	
5	8.0479	8.0469	8.0465	8.0479
121	8.0442	8.0430	8.0432	8.0442
21	8.0461	8.0441	8.0426	8.0461
81	8.0464	8.0441	8.0458	8.0464
61	8.0471	8.0443	8.0450	8.0471
102	8.0456	8.0455	8.0442	8.0456
62	8.0448	8.0459	8.0451	8.0448
122	8.0451	8.0463	8.0458	8.0449
1	8.0446	8.0449	8.0397	8.0446

查阅 F 检验临界表( $\alpha=0.05$ )得到  $F_\alpha=2.51$ , 在以人工海水为介质配制的海水 pH 标准物质 140 个样品中随机抽取 9 个样品, 按 F 检验法计算得到  $F=2.28$ ,  $F$  值小于临界值  $F_\alpha$ , pH 均匀性检验结果为合格, 表明该批样品最小包装单元和单元间的含量均无显著性差异, 从而可以判定该标准物质 pH 都是均匀的。

表 4 海水 pH 标准物质的盐度均匀性检验结果

样品号	盐度			盐度平均值
	1	2	3	
8	32.912	32.912	32.912	32.912
1	32.912	32.912	32.912	32.912
2	32.912	32.913	32.912	32.912
7	32.912	32.912	32.911	32.912
5	32.912	32.912	32.912	32.912
6	32.912	32.912	32.912	32.912
4	32.912	32.912	32.912	32.912
9	32.912	32.912	32.912	32.912
3	32.912	32.912	32.912	32.912

查阅 F 检验临界表( $\alpha=0.05$ )得到  $F_\alpha=2.51$ , 在以人工海水为介质配制的海水 pH 标准物质 140 个样品中随机抽取 9 个样品, 按 F 检验法计算分别得到  $F=2.28$  (依表 3 中数据),  $F=2.01$  (依表 4 中数据),  $F$  值小于

