

海洋觀測中溶氧分析技術的演進

白書禎

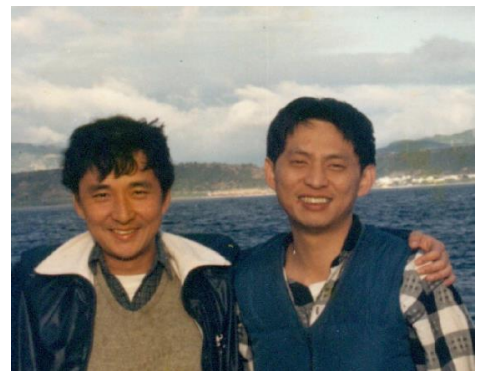
國立台灣大學海洋研究所

摘要

黑潮東海邊緣交換研究(KEEP, 1990-1994)為劉康克教授主持的整合型海洋探勘計畫。這個計畫有一個特別的地方，就是啟用了很多自行開發的海水分析方法，在當時乃是大膽創舉。其中以利用光學測溶氧的方法最為成功，因為它取代了有百年傳統但過程繁瑣的溫可樂滴定法，操作方便，結果更準確。光學法的要旨乃將氧的濃度轉成碘的濃度，再用光譜儀測定碘的吸收值。近年來，許多國內外的海洋探測也轉用這個方法。光學法原理雖然簡單，但細節可不少，本文敘述這個方法演進的始末。

憶 KK

KK 和我的緣份可追溯自 1984 年。那時他是中研院與台大合聘教授，把我從海大引進台大，直到 2003 年他離開台大轉聘到中央大學，將近 20 年的時間內(扣除進修年)每個星期至少都要在 seminar 或其他 meeting 碰面一兩次以上，回算起來，我們同台討論的大小場合應該超過一千次，因此，我對他的脾氣，想什麼，會講什麼，甚至語氣、音調高低代表的意涵，瞭如指掌。他於我呢，likewise。稱是他相處最久的同事，可一點也不為過。有人說我倆的個性南轅北轍，那到是真的，KK 是非常正直嚴肅的，有時明明是我故意挑他邏輯上的毛病，他還是會耐著性子一本正經的跟我辯到底。學生們常戲稱有 PK 的場子就不會冷場。其實我跟 KK 私下的交情是很好的，學術上難免有唇槍舌戰，但往往透過相互砥礪、啟發，激盪出更許多靈感奇想，乃至最後，我整個學術生涯中到處有他的影子。KK 對研究和信仰的堅持、對教學和傳承的用心，讓我感觸至深，每憶往事，都益加自省、珍惜、嚮往著學習他的奉獻與承擔。



1. 前言

海水的分析技術日新月異，但對於某些特別項目，還是有瓶頸。測水中的溶氧就是一例。美國標準方法中迄今仍以滴定法為首。滴定法為 Winkler 氏 1888 年所創立，它的巧妙在將極濃極重的試劑(Mn^{2+} 、 I^- 、 $NaOH$)沉入有裙邊口的瓶子，使樣水中氧氣與空氣隔絕並醃存之，再以酸將被固定的碘釋出，以硫代硫酸鈉滴定。這個古典式的滴定法一百多年來屹立不搖，即使後世有許多電極法問世，都因準確性不足無法完全取代。所修正者，乃滴定終點判定的改進耳。但是對海洋探勘者而言，在船上操作滴定法很不容易執行。面對 KEEP 計畫的龐大工作量，開發新方法迫不急待。

2. 用碘光學取代碘滴定

KK、龔國慶和我想到用光學方法取代滴定法，直測碘分子的顏色。開始嘗試一陣子，無功而返。在一個偶然的機會中，我們發現原來溶液中的碘分子，會穿過液面快速逸失。如此只要能將樣本與空氣的接觸阻隔，就可以解決這個惱人的問題。經過一個巧妙的虹吸裝置，真的做成了。光學測定的物種其實有兩個，碘分子及三碘錯離子。可以下式表示之，

$$Abs = \epsilon_{I_2} \times b \times [I_2] + \epsilon_{I_3^-} \times b \times [I_3^-]$$

其中 ϵ_{I_2} and $\epsilon_{I_3^-}$ 為 molar absorptivities (unit: $M^{-1}cm^{-1}$) for I_2 and I_3^- , b 為光徑 (cm)。我們選定 456nm 作為測定的波長，並寫成論文在 1993 年發表。接下來的十年這個方法持續用於國內各大型探勘計畫，產生了成千上萬的數據。

Determination of dissolved oxygen in seawater by direct spectrophotometry of total iodine

Su-Cheng Pai^a, Gwo-Ching Gong^{a,b} and Kon-Kei Liu^{a,c}

^aInstitute of Oceanography, National Taiwan University, Taipei, Taiwan

^bDepartment of Oceanography, National Taiwan Ocean University, Keelung, Taiwan

^cInstitute of Earth Sciences, Academia Sinica, Taipei, Taiwan

(Received 20 January 1992; revision accepted 6 May 1992)

3. 為新法命名

後來在船上，樣水在 456nm 波長所測的吸光值，直接乘以 456 即可得到溶氧的估計值。為了便於記憶，我們將之命名為: Shibala 測氧法。不用懷疑，真的登上期刊。(嚴肅的 KK 也有詼諧的一面。)

$$[O_2](\mu M) = Abs_{corr}^{456nm} \times 456$$

The proposed procedure has been named the 'Shibala' method in our laboratory after a local dice game which shows consecutive numbers of 4, 5, 6 in a row.

4. 法國人的挑戰

這個方法涉及兩個碘物種，難搞的是加酸後的物種比例問題。法國團隊 Labasque et al. (2004) 撰文挑戰 Shibala 光學法的線性問題，進而建議應該採用等吸光點的波長(Isobestic point)，即 466nm。我們當時如遭棒喝，Shibala 要改名了麼？不過經過仔細研究，發現他們所謂的 isobestic point 根本是一個浮動值，隨著溫度、分子碘濃度、試劑碘離子濃度會有改變。更何況在 466nm 波長靈敏度大幅下降，因此他們的建議並沒有實質的改善效果。

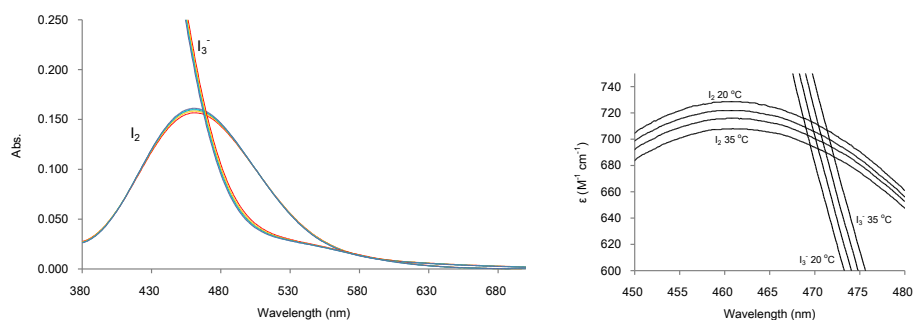


Fig. 1 碘物種 I₂ and I₃⁻ 在不同溫度下的光譜 (20-35 °C)。右圖為等吸光點附近的放大圖。(李承和論文,2013)

5. 改善溫度效應

經過法國人一役，至少讓我們警醒溫度的確會造成 Shibala 法的誤差。大約每變動 1 °C 吸光值會上升 0.4%。過去為何沒發現呢，因為樣水醃存一小時後，瓶差通常已逐漸縮小到看不出來。不過黃天福教授再三呼籲 Shibala 的愛用者：在計算表水 AOU 時，千萬不可忽略這微小的差值。所以，未來出海作業，分光光度計一定要加裝定溫裝置，才能徹底將這個疑慮消除。

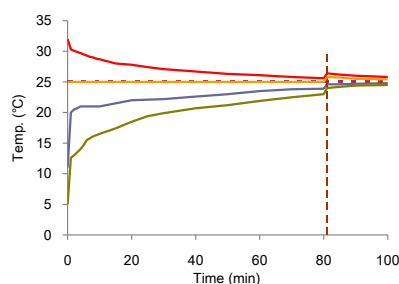


Fig. 2 樣水起始溫度為 5, 11, 25 及 32 °C 醃存 82 min 後加酸，溫度會略上升 0.8 °C。瓶差可能還有 1.5 °C。送入分光光度計後，瓶差可降至 1 °C 以下。只有將槽座恆溫，溫差效應才會消失。
(*KK 生前一直為我們曾終結了溫可樂百年霸業而津津樂道，僅以此文紀念之)。

6. 參考文獻

- Pai, S.C., Liu, K.K., Gong, G.C. 1993 Determination of oxygen in seawater by direct spectrophotometry of total iodine, *Mar. Chem.* 41, 343-351.
- Labasque, T.; Chaumery, C.; Aminot, A.; Kergoat, G. 2004 Spectrophotometric Winkler determination of dissolved oxygen: re-examination of critical factor and reliability, *Mar. Chem.* 88, 53-60.