

技術手冊第003號

海水溶氧之測定

(溫可勒及電位滴定法)

溫良碩 劉康克 陳鎮東

國科會海研一號貴重儀器使用中心

中華民國七十九年七月

海水溶氧之測定

《溫可勒及電位滴定法》

溫良碩 劉康克
中央研究院 地球科學研究所
國立臺灣大學 海洋研究所

陳鎮東
中山大學 海洋地質研究所

中華民國七十九年七月

目

錄

一、簡介	--1
二、測定原理	--1
三、實驗器材及裝置	--4
四、試劑配製	--5
五、測定步驟	--7
六、溶氧值之計算	--10
七、分析實例	--11
八、誌謝：	--13
參考文獻	--15
附錄一、能士特方程式	--16
附錄二、格蘭氏圖解法求反應終點	--17
附錄三、溶氧測定出海作業檢查表	--20
圖一、固氧裝置	
圖二、自動滴定裝置	

一. 簡介：

除了溫度，鹽度及密度等基本的水文參數外，海水中溶氧的含量亦為探究水團，了解洋流及水體混合作用的最佳參數。另外由於海水中所有主要的生化作用皆與溶氧息息相關，並可藉著溶氧濃度推算特定海域的基礎生產力，所以對於海洋學家來說，了解海水中溶氧的濃度變化是非常重要的。

海水中溶氧的來源主要為二，浮游生物與海藻之光合作用和大氣與海水表面的氣液交換作用。海水之理論溶氧飽和值與實際在海水中溶氧值之差，吾人稱之為表觀耗氧量 (Apparent Oxygen Utilization, A.O.U.)。通常表層海水溶氧皆處於飽和狀態，但由於受到物理或生物作用而有過飽和的現象發生，在極區由於上下層水團之混合過劇及海冰之阻隔，表層海水之溶氧往往有不飽和現象。海水中溶氧的濃度大致在0~5ml/l的範圍內。

測定海水中溶氧的方法除了最先發展及大量使用的溫可勒滴定法外 (Winkler method)，還有微量氣體計量法 (Microgasometry)，質譜法 (Mass spectrometry)，氣相層析法 (Gas chromatography)，以及一些電化學方法。本文將列出溫可勒與電位滴定法之原理及步驟。

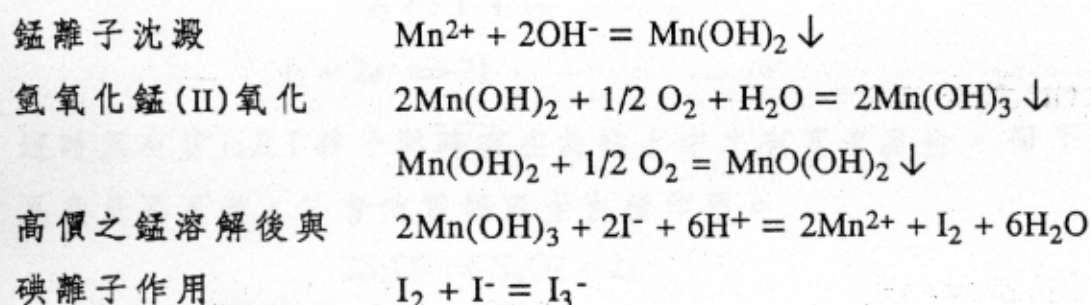
二. 測定原理：

(1) 溫可勒滴定法原理：

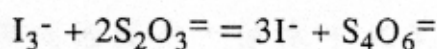
此方法是由 Winkler 於一八八八年提出，其原理為：於試水中加入高濃度的氯化錳 ($MnCl_2$) 與鹼金屬之碘化物反應劑後，溶氧在強鹼水溶液中與氫氧化錳沈澱物產生氧化還原反應，使二價錳氧化成三價或四價，此時要特別注意絕對避免試水與外界空氣接觸。此階段之反應我們稱之為固氧作用。

等到固氧作用完成即 $Mn(II)(III)(IV)$ 氫氧化物完全沈澱後，再將硫酸溶液加入試水，使試水的 pH 值在 2.0~2.5 之間，此時沈澱的氫氧化物溶解並釋放出 $Mn(III)(IV)$ 離子。 $Mn(III)(IV)$ 在酸性溶液中為強氧化劑會與碘離子 (I^-) 反應，將其氧化成碘分子 (I_2)，碘分子再和過量之碘離子形成碘錯離子 (I_3^-)。(即錳之氧化物與試水中碘離子產生反應，釋放出與試水中原有之溶氧同當量的碘錯離子)。此時游離出之碘錯離子以硫代硫酸鈉溶液滴定，則硫代硫酸根離子氧化成四硫酸根離子，而碘錯離子還原成碘離子。此氧化還原滴定終點則利用澱粉 ($(C_6H_{10}O_5)_x$) 作為指示劑。此指示劑與碘分子形成圍圈物質 (enclosure compound)。由於碘分子之電子雲受到澱粉中氫氧偶極 (hydroxodipoles) 之影響而扭曲，產生深藍色之複合物，而碘分子可輕易離開澱粉所形成的圍圈物質，而被硫代硫酸鈉還原，所以可以由試水從藍色變為無色的反應判定滴定終點。

所有氧化還原的化學反應方程式如下：



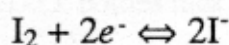
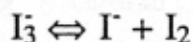
碘與硫代硫酸根的
氧化還原反應



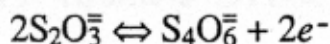
(2) 電化學電位法測定反應終點：

由於使用澱粉作指示劑判定反應終點之傳統溫可勒法在船上測定樣水溶氧量時，受制於人為因素(如：暈船)和自然因素(海況及試水渾濁度)使得測定工作非常辛苦，並且其探測下限只能到達 $1\mu\text{M}$ 左右，在今日日趨精密準確的測定要求上已不合乎時宜。所以，在此提出電位法來測定反應終點，一方面提高準確度與探測下限，另一方面可和個人電腦連接成一自動控制系統以減少誤差及人員工作量。

早期利用電化學法測定溶氧量時，由於受限於反應電極之靈敏度，對於利用反應電位作為終點判定之方法較不為重視，認為其反應(response)速度太慢不合海上執行要求，並棄而不用；取而代之的便是所謂利用電流理論之“終點停止滴定法(Dead Stop Titration)”，它的原理是將兩支白金電極作為指示電極插入樣水中，然後在電極兩端接上一個 100mV 之直流電池，這時候陽極產生由下列反應造成之去極作用(Depolarization)，陰極則產生其逆反應之去極作用，

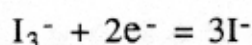


這時只有當 I_2 及 I^- 離子同時存在於樣水中才有電流產生。而下列之反應是不可逆，不會使電極產生去極作用。



當滴定開始碘離子濃度逐漸減少，樣水中之電流逐漸減小，直到反應終點電流量為零，便可得滴定劑使用量，求得溶氧量。由於此法需使用大容量之直流電池，對於海上操作仍有所不便，且由於今日電極反應靈敏度提高，所以利用反應電位來判定終點之方法，又成為較簡便精確之方法。

根據能士特方程式(請見附錄一)，我們知道在一氧化還原反應中，反應物濃度與反應電位之反對數值呈正比例關係，因此在基本的溫可勒滴定法測定試水時，將一參考電極(甘汞電極，Hg/HgCl₂ electrode)與一指示電極(白金電極，platinum electrode)放入試水中，測量由下列反應而造成之電位差，即可由此滴定曲線找出反應終點之硫代硫酸鈉使用量而求得溶氧量(為求更準之反應當量可利用格蘭氏圖解法，見附錄二)。



$$E = E^\circ - (RT/nF) \ln([I^-]^3/[I_3^-])$$

三. 實驗器材及裝置：

- 1、溶氧瓶(D.O. bottles)：選用容積為125ml之溶碘瓶，在使用前必先標定確實容積。(Duran, no. 8730402, NS26/32)
- 2、溶氧瓶架(D.O. bottles rack)：攜帶溶氧瓶用。
- 3、三角錐瓶(conical flask)：標定滴定劑用，容積為250毫升。
- 4、試劑瓶(Reagent bottles)：分別準備容積為1公升棕色瓶一個，2公升棕色瓶三個及100ml棕色PE瓶一個，以便裝滴定劑，反應劑及指示劑用。

- 5、滴管(Dropper)：準備一支小滴管添加指示劑用。
- 6、自動分注器(Dispenser)：準備並利用重量法分別標定三支自動分注器(SOCOREX™ Dispenser 511)以便添加反應劑。
- 7、電磁攪拌器(Magnetic stirrer)：準備電磁攪拌器兩台，作為滴定時試水均勻混合用。
- 8、自動滴定儀(Autoburet)：自動充填及分注滴定劑於試水中，其精密度為 ± 0.0001 ml。(Radiometer™ ABU80)
- 9、固氧裝置及滴定裝置請見圖一與圖二。
- 10、定容瓶(Volumetric flask)：選用並標定一千毫升之大定容瓶一個，以便配製滴定劑及標定劑。

以下為電位滴定法所需：

- 1 1、酸鹼度電位儀(pH meter)：測量試水酸鹼度及電位滴定時之反應電位差。(Radiometer™ PHM 84 or Radiometer™ TTA 85)
- 1 2、白金複合電極：測量溶氧電位法滴定時氧化還原反應電位用。(Radiometer™ PK1401)
- 1 3、自動滴定控制儀(Autotitrater)：控制自動滴定程式及自動滴定儀(Radiometer™ TTT80 or Radiometer™ TTA 85)，也可使用個人電腦替代。
- 1 4、恆溫循環水槽：控制滴定時樣水恆溫用。
- 1 5、膝上型個人電腦(Lap-top PC)：與自動滴定控制儀連線，收取及分析滴定數據用。

四. 試劑配製：

1、氧化錳溶液(3M)

溶解600克之四水氧化錳($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck[®] GR)於蒸餾水中，徐徐攪拌至完全溶解後定容至一升。

2、氫氧化鈉(8N)+碘化鈉反應劑(4M)

溶解320克之氫氧化鈉(NaOH , Merck[®] GR)於500毫升之蒸餾水中，徐徐攪拌至完全溶解，待試劑冷卻後，一邊攪拌一邊加入600克之碘化鈉(NaI , Merck[®] GR)後，定容至一升。《此為極強之鹼溶液，配製時會放出高熱，要特別小心，宜使用Pyrex燒杯配製》

3、硫酸溶液(10N)

慢慢將280毫升的濃硫酸(H_2SO_4 , Merck[®], sp. gr. 1.84)，倒入於770毫升的蒸餾水中，待冷卻後此時最後容積應為一升。《此為極強之酸溶液，配製時會放出高熱，要特別小心，宜使用Pyrex燒杯配製》

4、硫代硫酸鈉滴定劑(0.1N)

將塑膠封存管內之硫代硫酸鈉水溶液($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Titrisol[™], Merck[®], GR)漏入標定好之一千毫升之定容瓶內，再加入蒸餾水稀釋至一千毫升，此時此滴定劑之濃度應為0.100N。由於此滴定劑關係著整批試水滴定之準確度，所以盡量在滴定前再配製，配製後應於兩週內使用。

5、碘酸鉀標定劑(0.0100N)

將少量的碘酸鉀(KIO_3 , Merck® GR)放入高溫乾燥器中以 170°C 加溫乾燥約一小時後取出0.3562克置入定容瓶以蒸餾水溶解後定容至一升。

6、澱粉指示劑(1%)

將1克之可溶性澱粉($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$)_x (Merck® GR)加入一百毫升沸之蒸餾水中，然後徐徐攪拌至其溶解冷卻，由於此指示劑容易腐敗，盡量在滴定前再配製。

五. 測定步驟：

1、樣水之收取：

採水器從海面取上船後，迅即先收取溶氧測定之試水，切勿在收取其它測定之樣水後再收取，主要是避免下列情形發生：

- (1) 樣水與空氣接觸而使溶氧量增加。
- (2) 由於受到溫度升高及壓力減小而改變樣水之容解度，而使樣水中之溶氧量減少。
- (3) 生物作用而使溶氧量增加或減少。

在收取樣水時，將採水器之出水口上加裝長約20cm之塑膠管(silicon tube)，然後先放出一些樣水以去除管內的空氣及清洗溶氧瓶

，再將塑膠管放入溶氧瓶，讓管口與瓶底微微接觸，使樣水在不產生擾動情形進入瓶內，當樣水溢出瓶頭後慢慢將塑膠管抽出溶氧瓶以進行固氧步驟。

2、固氧步驟 (pickling)：

在裝滿樣水之溶氧瓶內分別各加入1毫升的 $MnCl_2$ 溶液與1毫升的 $NaI-NaOH$ 反應劑後，慢慢的以旋轉方式將瓶蓋蓋上，特別要注意不能有氣泡在瓶內，如發現有氣泡則重行封蓋。此時試水中產生沉澱反應，待反應五至十分鐘後均勻搖晃溶氧瓶，再讓反應進行沈澱後至少四十五分鐘後再行測定。如果不能隨即測定的話，則將試水瓶加上防塵蓋後浸入水浴槽內儲存，以防止試水可能與外界空氣接觸。

3、滴定步驟：

①. 溫可勒滴定法

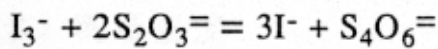
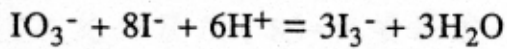
將固氧步驟完全後之試水加入1毫升的硫酸溶液後，迅即加入一個攪拌子後將樣水瓶放上電磁攪拌器，待樣水內沈澱物完全溶解，此時樣水應為黃褐色，然後再用自動滴定器慢慢加入硫代硫酸鈉滴定劑至樣水呈現極淡之黃色後，再加入三滴之澱粉指示劑，此時樣水應為藍色，再繼續滴定至樣水呈透明無色，即完成測定，然後記錄樣水量、瓶號及滴定劑量與濃度，以便計算溶氧量。

②. 電位滴定法

將自動注入儀 (Radiometer™, ABU80) 與自動滴定控制儀 (Radiometer™, TTA85) 按照原廠說明書之指示，連線接好，再以訊號線連接個人電腦與自動滴定控制儀之 RS-232 訊號出入口，然後將電極插上自動滴定控制儀的接頭，將固氧步驟完全後之試水加入 1 毫升的硫酸溶液後，迅即加入一個攪拌子後將樣水瓶放入電磁攪拌器上之循環水浴槽，待樣水內沈澱物完全溶解，再將滴定管與複合電極插入樣水瓶內，接著將自動滴定控制儀之滴定程式按為 EP Method，然後各內涵數按照下面所列設定，End point: 244mV (此電位乃作著執行十次以上對不同水樣之滴定而求得)，Dynamic range: 1500mV, Delay: 100sec., Pre-dose: 0.000ml, SMP. vol.: 1.000ml, TITR. conc.: 1.000, Blank vol.: 0.000ml, Max vol.: 2.00ml, 然後將個人電腦之程式啟動至 X-Talk，這時後我們可以看到不同溶氧量之樣水其初始電位大致在 330mV~350mV 之間，然後以手動方式啟動自動滴定儀注入硫代硫酸鈉至反應電位到達 315mV 左右，記錄此預滴量，然後將自動滴定控制儀啟動開始滴定樣水了，這樣一方面自動滴定控制儀之程式可根據設定之反應終點電位判別樣水到達反應終點所需之滴定劑量，另一方面電腦可記錄滴定全程之數據可供進一步利用格蘭氏圖解法判定反應終點之滴定劑量。運用這套滴定系統，出海測量溶氧量便是最快樂的海上工作了。《詳細構造圖請見圖二》

4、硫代硫酸鈉滴定劑濃度之標定：

將97 毫升的蒸餾水加入250 毫升之三角錐瓶內，加入1 毫升的硫酸溶液，混合均勻後，再加入1 毫升之NaI-NaOH反應劑，搖晃均勻混合，再加入1 毫升的氯化錳反應劑，混合均勻後加入10 毫升之0.0100N 碘酸鉀標定劑置於暗處約五分鐘後，將三角錐瓶放入恆溫水槽(25°C)，再將複合電極插入後，以硫代硫酸鈉滴定。其反應式如下：



因此，

$$\text{硫代硫酸鈉當量濃度} = 0.1 / \text{滴定所需硫代硫酸鈉體積 (ml)}$$

六. 溶氧值之計算：

(1) 試水溶氧量

設定溶氧瓶含試水量Vml，則被滴定之試水量為V-2ml(因為固氧步驟時加入了2ml之反應劑)，如果反應需要Aml，當量數為N之硫代硫酸鈉，則試水之溶存氧含量為：

$$\text{O}_2\text{濃度} = (5566 \times A \times N) / (V - 2) \text{ ml/l}$$

或是

$$\text{O}_2\text{濃度} = (500 \times A \times N) / (V - 2) \text{ mM}$$

(2) 溶氧飽合度

要求知溶氧飽合度先要求出理論溶氧值，其算式如下(1)：

$$\ln C = -1268.9782 + 36063.19/T + 220.1832 \ln T - 0.351299 T + S(6.229/1000 - 3.5912/T) + (3.44/10^6) S^2$$

T：絕對溫度(°K)=現場溫度+273°C

S：現場鹽度

C：理論溶氧值，單位為ml/L

則溶氧飽合度 = D/C × 100%

D：試水溶氧含量，單位為ml/L

(3) 表觀氧消耗值 (Apparent Oxygen Utilization, A.O.U.)

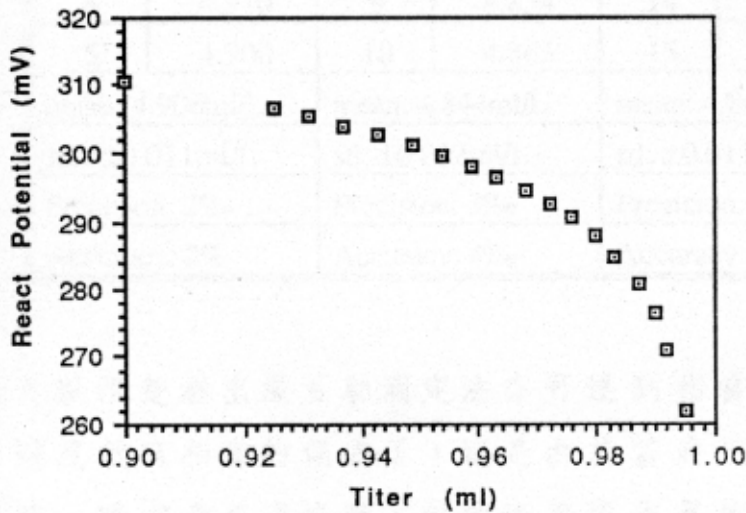
$$AOU = C - D \text{ (ml/L)}$$

七. 分析實例：

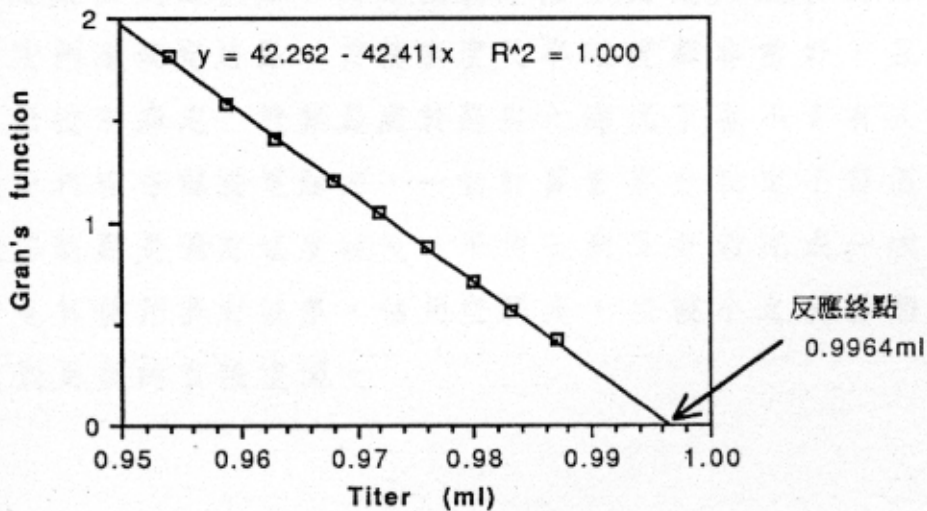
將一桶以空氣幫浦打氣達溶氧飽和之海水分別固氧十五個水樣，然後分別以溫可勒滴定法、終點電位滴定法(與前所述之終點停止滴定法不同，此為以電位法滴定至終點電位244mV然後停止之方法)及格藍(Gran's titration)終點判定電位滴定法(取反應電位在300mV ~280mV間之滴定點作格藍圖解，這是由於反應初期電位

變化過慢且解析度不夠，而接近反應終點之電位變化太大不夠穩定，圖解樣品請見下圖以瓶號11之樣本為例)，測定樣水之溶氧度，樣水之理論溶氧量由 Autosal 鹽度儀所測之樣水鹽度及現場水溫與氣壓，以前節所列之理論式推算而來。各法所測得之溶氧值如下表所列。

樣品十一號之滴定曲線



格藍圖解後之數據



樣水鹽度：34.1045psu		樣水溫度：23.88°C			
氣壓：758.6mmHg		理論溶氧量：4.827ml/L			
Winkler titration		Deadstop titration		Gran's titration	
瓶號	溶氧量	瓶號	溶氧量	瓶號	溶氧量
1	4.890	6	4.850	11	4.860
2	4.910	7	4.839	12	4.835
3	4.920	8	4.835	13	4.840
4	4.910	9	4.834	14	4.852
5	4.900	10	4.863	15	4.833
mean: 4.906ml/L		mean: 4.844ml/L		mean: 4.844ml/L	
sd.: ±0.011ml/L		sd: ±0.012ml/L		sd: ±0.011ml/L	
Precision: 2‰		Precision: 3‰		Precision: 2‰	
Accuracy: 2%		Accuracy: 4‰		Accuracy: 4‰	

由上表可以清楚看出溫可勒滴定法亦可達到相當高之精密度，但是其準確度就有相當的偏差了，這是由於當滴定至樣水由藍色變為無色時，時常會超過終點，當然這與操作員的主觀判斷有關，而且這些實驗是在實驗室進行，如果是在海上實地操作，想達到如此好之數據更是困難。而電位滴定法不論是用直接終點或是格蘭圖解法判定滴定終點，其精密度及準確度都非常好，且由於是使用自動控制滴定，就算是處於惡劣之海況下也不會有人為誤差，並且資料皆存儲於電腦內，一切計算皆事先設定不需假於人手。不過其缺點是滴定速度較慢，平均三到五分鐘完成一次滴定，另外就是其使用器材較多，佔用空間大，在較小之實驗船上可能不易找到足夠的實驗空間。

八．誌謝：

非常感謝臺灣大學白書禎教授及魏慶琳教授予本文寫作及實驗多方指正與提供協助，另外龔國慶先生、郭廷瑜先生、王冰潔小姐、吳朝榮先生之鼎力協助在此一并致謝。此研究是由國科會計劃NSC79-0209-M001-01資助。

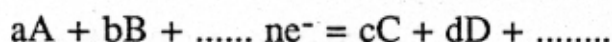
參 考 文 獻

- Chen, Cheng-Tung A., *Oxygen and Ozone*, in Robin Battino " Solubility data series, vol. 7 ", Pergamon Press.
- Cristian, Gary D., *Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., 1980
- Grasshoff, K., M. Ehrhardt, K. Kremling, *Methods of Seawater Analysis*, Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983.
- Merritt, Willard and Dean Settle, *Instrumental Methods of Analysis*, Litton Educational Publishing Inc., 1981.
- Murray, C. N. and J. P. Riley, The solubility of gases in distilled water and sea water - II Oxygen, *Deep Sea Research*, 16, 311-320, 1969.
- Pecsok, Robert L., L. Donald Shields, Thomas Cairns, Ian G. McWilliam, *Modern Methods of Chemical Analysis*, John Wiley and Sons Inc., 1976.
- Riley, J. P. and R. Chester, *Introduction to marine chemistry*, Academic Press. London, 1971.
- Shor, G. G. Jr., *Marine Technician's Handbook, Oxygen Analysis*, SIO Reference No. 71-8, Sea Grant Publication No. 9, 1971.
- Skoog, Douglas A. and Donald M. West, *Fundamentals of analytical chemistry*, CBS College Publishing, 1982.
- Strickland, J. D. H. and T. R. Parsons, *A Practical Handbook of Seawater Analysis*, Fisheries Research Board of Canada, 1972.
- Weiss, R. F., The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater, *Deep Sea Research*, 17, 721-735, 1970.
- Westcott, C. C., Ion-selective measurements by Gran plots with a Gran ruler, *Analitica Chimica Acta*, 86, 267-271, 1976.
- Whitefield, M. and D. Jagner, *Marine electrochemistry, a practical introduction*, John Wiley and Sons Inc., 1981.

附 錄 一

能士特方程式 (Nernst equation)

電極電位與反應物濃度的關係，於十九世紀時由德國化學家 Nernst 提出，考慮一般的半反應如下：



其中大寫字母代表反應物種的化學式，e 代表電子，小寫的字母代表各物種參與反應之莫耳數，則反應之電位 E 為：

$$E = E^\circ - (RT/nF) \cdot \ln([C]^c[D]^d / [A]^a[B]^b)$$

其中 E° 為一常數，稱為標準電極電位 (standard electrode potential)，在室溫時 (298° K)

$$(RT/nF) = (8.316 \text{ J mol}^{-1} \cdot 298) / (n \text{ equiv mol}^{-1} \cdot 96491 \text{ Coul. equiv}^{-1}) \\ = 0.02568 / n$$

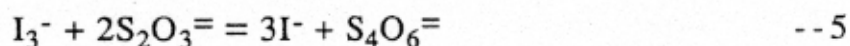
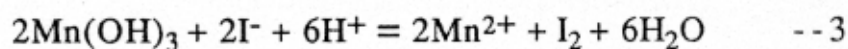
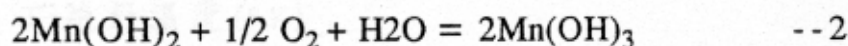
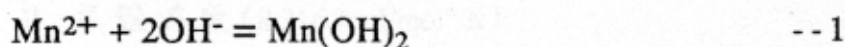
則，

$$E = E^\circ - (0.0591 / n) * \ln([C]^c[D]^d / [A]^a[B]^b)$$

附 錄 二

格蘭氏圖解法 (Gran's plot) 求反應終點：

在利用電位滴定法測定溶氧時，



考慮反應式(5)為兩半反應式如下，



由Nernst方程式知式(6)之反應電位如下，

$$E = E^\circ - (RT/nF) \ln([\text{I}^-]^3/[\text{I}_3^-]) \quad \text{--8}$$

由於吾人在此氧化還原反應中，使用白金電極為指示電極，甘汞電極為參考電極，則實際之反應電位方程式如下，

$$E_{\text{obs}} = E_{\text{Pt}} - E_{\text{Hg}} - (RT/nF) \ln([\text{I}^-]^3/[\text{I}_3^-])$$

$$[\text{I}_3^-] = [\text{I}^-]^3 \exp\{-(nF/RT) (E_{\text{Pt}} - E_{\text{Hg}} - E_{\text{obs}})\} \quad \text{--9}$$

E_{obs} : 觀察電位 (V)

E_{Pt} : 白金電極電位 (V)

E_{Hg} : 甘汞電極電位 (V)

n : 反應電子數

F : 法拉第常數 (96487 coul/mol)

R : 氣體常數 (8.316 Joul/mol $^{\circ}$ K)

T : 絕對溫度 ($^{\circ}$ K)

在反應終點前時，所餘之 I_3^- 濃度如下，

$$[I_3^-] = (V_s M_s - 0.5V_t M_t) / (V_s + V_t) \quad \text{--10}$$

V_s : 試水體積 (ml)

M_s : 試水中原有之 I_3^- 濃度 (M)

V_t : 硫代硫酸鈉滴定劑使用體積 (ml)

M_t : 硫代硫酸鈉滴定劑之濃度 (N)

由於在一般滴定反應時，試水中 I^- 之初濃度大約在 40 mM 左右，而 I_3^- 之濃度大致在 0 ~ 0.3 mM 之間，故 $[I^-] \gg [I_3^-]$ ，所以 I^- 在試水中改變極小，可視為一定數。由式 (9) 及式 (10) 可得下式，

$$(V_s M_s - 0.5V_t M_t) = (V_s + V_t) [I^-]^3 \exp[-(nF/RT)(E_{\text{Pt}} - E_{\text{Hg}} - E_{\text{obs}})]$$

$$(V_s M_s - 0.5V_t M_t) = (V_s + V_t) e^K \exp(E_{\text{obs}} nF/RT) \quad \text{--11}$$

其中， $K = \ln[I^-]^3 - (nF/RT)(E_{\text{Pt}} - E_{\text{Hg}})$ 十分接近一常數。若反應在室溫 (25 $^{\circ}$ C) 時進行，則式 (11) 變為下式，

$$(V_s M_s - 0.5 V_t M_t) = (V_s + V_t) e^k e^{(77.88 E_{\text{obs}})} \quad -- 12$$

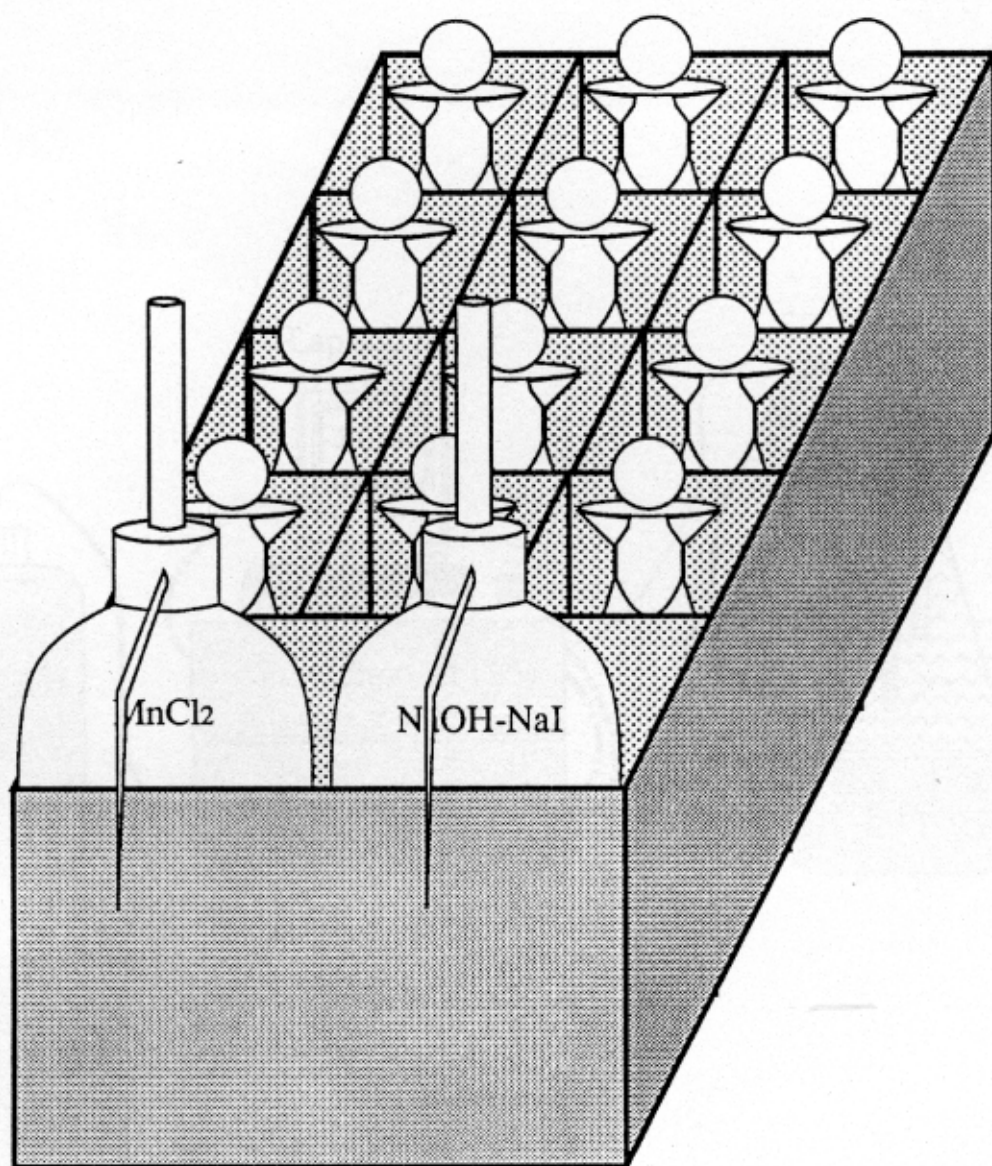
對已知反應而言，除 V_t 及 E_{obs} 外其餘各項皆為常數，因此 $(V_s + V_t) e^{(77.88 E_{\text{obs}})}$ 對 V_t 作圖必為直線，當反應終點時，式(12)左項為零，因此，此圖線外插縱軸作標為零其所交之橫軸即為當量點
滴定劑之體積 (V_t)。

附 錄 三

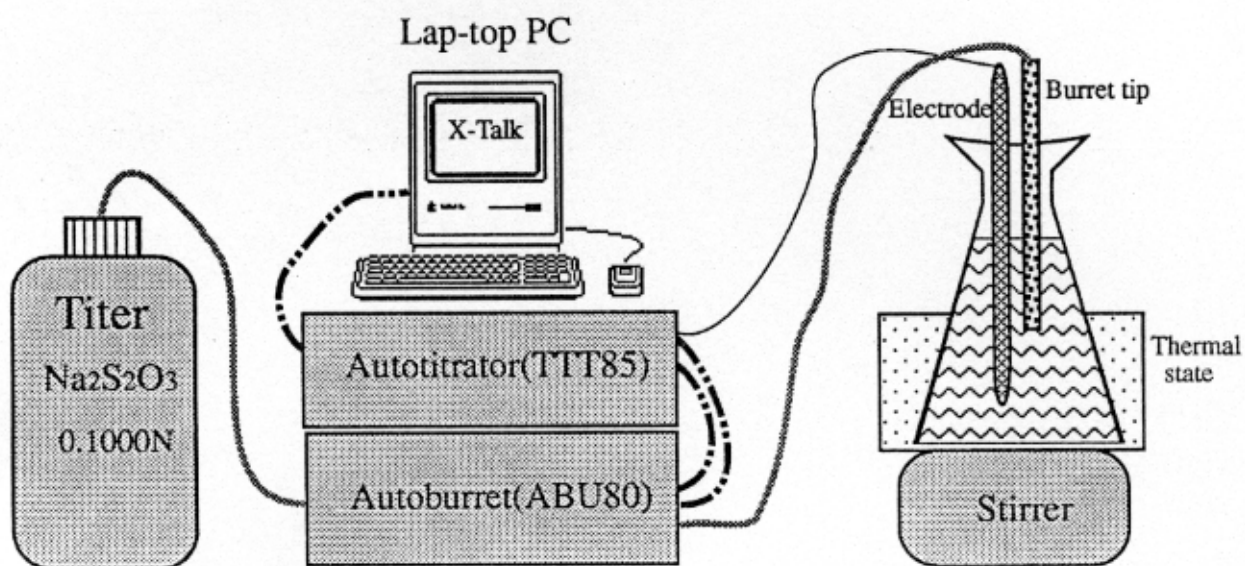
溶氧測定出海作業檢查表

於出海前詳細檢查下列各項

- MnCl_2 溶液(配製好，裝於一公升之褐色玻璃瓶中)
- NaOH-NaI 溶液(配製好，裝於一公升之褐色玻璃瓶中)
- H_2SO_4 溶液(配製好，裝於一公升之褐色玻璃瓶中)
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液(配製好，裝於一公升之褐色玻璃瓶中)
- 三支 Merck Titrisol™ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準液
- 蒸餾水《約十公升》
- 標定好之塑膠製一公升定容瓶一個
- 電極清洗裝備一組
- 洗瓶一個
- 溶氧瓶至少兩箱，共四十八個
- 自動分注器三支
- 固氧裝置架一組
- 恆溫水槽及循環器一組
- 電磁攪拌器一個及攪拌子一組
- 複合電極(PK1401)兩支
- 自動滴定器(ABU80)一台
- 自動滴定控制儀(TTA85)一台
- 膝上型電腦(珍珠286)一台



圖一 · 固氧裝置 (Pickling rack)



圖二 · 自動滴定系統 (Auto-titration system)

