

使用 Autosal 鹽度儀測定鹽度之經驗與實務 (I I)  
An Operation Note of the Autosal Salinometer (II)

郭廷瑜(1) 劉康克(1,2) 白書禎(1)

1. 臺大海洋研究所
2. 中央研究院地球科學研究所

國科會海研一號貴重儀器使用中心  
中華民國七十九年九月

# 使用 AUTOSAL 鹽度儀測定鹽度之經驗與實務(II)

前

言

本手冊承前第004號手冊，本冊對於測定鹽度方法中的細節，再作進一步的探討。全冊分為兩大部份，敘述我們嚐試使鹽度測定達到極精密的經驗及研究過程。第一部份：使用 AUTOSAL 鹽度儀操作技巧及可能造成之誤差；第二部份：液面蒸發效應對 AUTOSAL 鹽度儀高精確度測定海水鹽度之影響。兩個實驗結果是可以合而為一的，經過這一段歷程，我們證實了，在鹽度測定時操作技巧的確有許多須注意的地方。經過如此仔細的測定，在實際執行 KEEP、WOCE 兩個大型計劃中CTD海況儀的校正極有幫助，更期望諸先進不吝指教。

劉康克、白書禎、郭廷瑜  
於 台大海洋研究所  
September, 1990

# 目 錄

	頁數
前 言 . . . . .	i
(A)使用 AUTOSAL 鹽度儀的精密鹽度測量之探討 I.實驗室 測試 (方天熹、林上發、劉康克)	
摘要 . . . . .	1
一、前言 . . . . .	1
二、研究方法及材料 . . . . .	3
三、結果與討論 . . . . .	5
四、結論 . . . . .	7
五、誌謝 . . . . .	8
六、參考文獻及圖表 . . . . .	9
(B)液面蒸發效應對 AUTOSAL 鹽度儀高精密度測定海水鹽度 之影響 (郭廷瑜、白書禎、劉康克)	
摘要 . . . . .	20
一、簡介 . . . . .	21
二、實驗 . . . . .	21
三、結果 . . . . .	23
四、討論 . . . . .	25
五、結論 . . . . .	26
六、誌謝 . . . . .	27
七、參考文獻及圖表 . . . . .	28

(A)、使用AUTOSAL鹽度儀的精密鹽度測量之探討  
I. 實驗室測試

方天熹(1) 林上發(2) 劉康克(1,3)

( 中華民國七十九年七月六日修正 )

1. 國立台灣大學海洋研究所
2. 國立台灣海洋大學海洋學系
3. 中央研究院地球科學研究所

本文探討在實驗室內，以 Autosal 鹽度儀測量海水鹽度所能得到的精確度及操作時需注意的事項。研究結果顯示 Autosal 鹽度儀之精密度可達 0.001 psu，儀器之漂移度在 30 個標本之內並不顯著，但取樣時進水管之位置、沖洗次數及樣本儲存時間，對測量的精密度影響很大。經測試二種不同的玻璃採樣瓶之儲存效果，發現海水在裝瓶後二週內，即有明顯的鹽度上升趨勢，而上升的快慢與瓶蓋的密封效果有關。所以，測定鹽度時必須對操作步驟有嚴格的控制，並且採樣後(如：三日內)測定，才能達到高水準的精密度 ( $\pm 0.0001$  psu) 和準確度 ( $\pm 0.002$  psu)。

### 一、前言

在海洋學研究上，溫度和鹽度是最基本的水文資料。溫度的定義及測量的準確性較少爭論，而鹽度的定義和測量卻有重大的改變。鹽度最初的定義是：「每公斤海水中所含無機鹽的重量(以公克表示)。」在精密測量鹽度時若按照上述的定義會有許多困難，因此於1902年將鹽度與氯度之關係定義為  $S\% = 1.80655 Cl\%$  (見 Riley and Chester, 1971)。氯度(%)定一個可以用化學方法來精確測量的參數，它的定義是每公斤海水中氯化物所含氯的質量(以公克表示)，其中所有的氯溴等鹵化物，均以同當量的氯化物取代。由於氯度的測量麻煩且費時，因此諸多海洋學家開始利用海水導電度來定義鹽度。因鹽度儀所測得的數據為水樣之導電度比，無法明確地定義出水樣的鹽度值，但氯度可由硝酸銀滴定方法精確地求出。因此 UNESCO 於1981年明確地定義出氯度為  $19.3740 \times 10^{-3}$  的海水在  $15^\circ\text{C}$  時，其導電度比  $K_{15}$  為 1，其鹽度值為  $35.0000 \times 10^{-3}$ ，單位以 psu (practical salinity unit) 取代 ppt (parts per thousand) (Lewis, 1980; UNESCO, 1981)。

深海海水的鹽度變化很少，因此精確的鹽度測量才有助於探討海水團的變化。世界海洋環流研究計劃 (WOCE) 所要求的鹽度測量之精密度 (precision) 為 0.001 psu，準確度為 0.002 psu (WOCE, 1988)，如此高的精確度 (accuracy) 並非輕易可達。

以臺灣附近深海海水之鹽度測量結果來看，不同的人員在不同航次所得的結果並不一致。西菲律賓海 4000 M 以下的鹽度變化很少，INDOPAC 航次所測之鹽度在 34.679~34.686 % 之間 (SIO, 1978)，而海研一號歷年來以 CTD 所測得之鹽度在 4000 M 平均值為  $34.746 \pm 0.001$  % (唐與陳, 1990) 南海中部的深層水團 (1000 M ~ 2700 M

) 的鹽度由過去九連號所測為 34.41~34.66 % (Chu,1972), 而大陸的南海海洋研究所所測為 34.50~34.60 % (徐,1982)。由此可知鹽度測量雖然行之已久, 但要達到高精確度, 仍需要仔細的探究。

目前的水文調查, 大多以溫鹽深儀 (CTD) 來測量, 其上所使用的感應器必須有歷行的校正。此外, 海上操作時, 需要同步的採取水樣, 利用鹽度儀精確地測定水樣之鹽度, 來查驗感應器是否有漂移的現象 (LWESCO,1988), 才能確保數據的精確度。

利用鹽度儀作精確的鹽度測定, 與測量的儀器、步驟及標準海水都有密切的關係。本研究即利用海研一號貴儀中心的鹽度儀在實驗室內測試儀器可達最高的精密度, 並探討測量步驟、標本儲存對測量結果之影響。

## 二、研究方法及材料

本研究所用的鹽度儀的型號是 Guildline 8400A 實驗室鹽度儀，俗稱 Autosal，它具有一個體積 16.8 公升的恆溫水槽，由於導電度受溫度影響很大，此一裝置有助於提高測量之穩定性。其手冊上宣稱：最佳解析度可達 0.0002 psu，經標準海水校正後，24小時內其準確度可達  $\pm 0.003$  psu。

本實驗所用海水取自基隆附近，使用濾片過濾並通過活性碳液存用。為得到不同鹽度的海水，取部份海水加入蒸餾水以降低鹽度。海水儲存時裝入 20 公升之 PE 桶，並使用矽膠將桶蓋封閉以減少揮發。

此外，用 20 公升容量之 PE 桶，取氯化鉀 (KCl, Merck GR Grade) 配製約 15 公升之次標準海水，然後用標準海水 ( $K_{15} = 0.99991$ , Chlorinity = 19.374) 予以標定。

裝待測海水的瓶子分為二種：A 型（俗稱康貝特瓶）為體積 100 毫升的玻璃瓶，具有鋁質瓶蓋，內附鋁箔墊片。B 型 (VWR 16151-672) 為體積 50 毫升的玻璃瓶，具有塑膠蓋，內有一圓丘狀突起 (Poly-Seal Closure)，其直徑略大於瓶口 (1.7 公分) 且為空心，故當瓶蓋旋緊時可以較有效地將瓶口密封。分裝海水時先使用水樣沖洗瓶子 2 至 3 次海水裝到離瓶口約一指幅寬 (1.5 公分)。

本研究做了以下的實驗以了解儀器性能及操作方法對分析結果之影響：

- (1) 進水管位置：將海水送入鹽度儀時，進水管端離瓶底太近時會產生異常之結果，若太遠則可利用的水量太少。為了找出適當的位置，我們作了以下的測試：將同一海水標本分裝於 12 個 B 型玻璃瓶，進水管分別距瓶底 0、1.0、2.0 及 2.5 公分，每種情形作三瓶，以了解水份蒸發時對鹽度測量結果之影響。
- (2) 沖洗次數：在測定海水標本時，若前後標本之鹽度不同，則用標本沖洗 (rinse) 測試槽幾次方能完全除去前次海水的影響。在操作時，將前次樣水排掉，再注入新的水樣，待顯示器讀數穩定時，便讀取讀數，此值算為水樣注入測試槽第一次之值。
- (3) 鹽度儀連續使用之穩定性：將同一瓶海水分裝於 12 瓶 A 型及 22 瓶 B 型之玻璃瓶，鹽度儀經標準海水校正後，連續分析此 34 瓶水樣，以了解儀器的跳動 (fluctuaction) 及漂移 (drift) 現象。

- (4) 海水標本儲存後之改變：為測定因儲存引起之鹽度改變，將海水裝於一批鹽度瓶內，每天分析數瓶。此實驗之頭尾兩天均使用標準海水校準儀器，其餘時間則用次標準海水校正。

### 三、結果與討論

#### 1. 輸入水樣方式

在使用鹽度儀時，吸水管距瓶底之距離對測量之影響顯示於圖一。在測定時，由於鹽度儀將空氣打入瓶內，引起表層海水蒸發，造成表層海水鹽度增大、溫度下降，這些海水可能沿壁沉入瓶底（如圖二所示）。當入水管底端緊靠瓶底（距離 0 公分）時，會吸取到因蒸發而從上層沉降至瓶底的較高鹽度水樣，而使測定值不斷上升。若換上另一瓶樣水後會使測值下降到正常狀態（因未受蒸發影響），但在取水 3 至 4 次後又再度上升。當入水管末端距瓶底 1 公分時，瓶內蒸發的影響已大為減小，但三個水樣中仍有一瓶有上升的趨勢。距離在 2 公分，則完全不受影響。這裏也要注意，入水管末端距瓶底愈遠，則可取到的水樣愈少，所以應保持適當距離（約 2 公分）。

#### 2. 沖洗次數

鹽度儀操作手冊建議在分析水樣時，最好能沖洗測試槽三次後再做測定，以避免標本之間的交叉污染(Cross contamination)。針對此項操作，我們做了三次測試，使用不同的海水，其鹽度相差都在 4 psu 以上。從圖三我們發現，無論是從高鹽度至低鹽度海水，或是由低至高接連分析時，水樣測試槽須被沖洗至少三次；方能除去前一個水樣之殘留。而從蒸餾水到分析海水時，測試槽須被沖洗四次以上方能除去殘留。而從蒸餾水到分析海水時，測試槽須被沖洗四次以上方能除去殘留之蒸餾水。圖四顯示，沖洗時剩餘率並非是指數下降。在第一次沖洗之後上個標本剩餘率  $(1.5 \pm 0.8) \times 10^{-3}$ ，第二次沖洗之後上個標本所餘仍有  $(3.3 \pm 0.4) \times 10^{-4}$ ，而非  $2.25 \times 10^{-6}$ （即  $(1.5 \times 10^{-3})^2$ ）。因此沖洗之效果在第一次之後就大為減少，可能是有一些附著在測試槽玻璃壁上之海水，不易交換之故。上個標本之剩餘率可以下式表示：

$$R_n = 1.5 \times 10^{-3} (0.28)^{n-1}$$

其中  $R_n$  為第  $n$  次沖洗後之剩餘率，若待測標本與前一標本之鹽度相差 10 psu，在沖洗 3 次後，前次標本之影響為 0.0012 psu。

#### 3. 鹽度儀之穩定度

為了解鹽度儀在分析一批標本時的穩定性及測值的精確度，我們連續分析了 34 瓶同樣的海水。在測定之前使用標準海水標定儀器，並

測定了一個次標準海水 (33.6482 psu)，隨即測定了12個 A 型瓶之海水標本及22個 B 型瓶之海水標本。圖五顯示有一個 A 型瓶標本產生突跳值，其餘標本皆正常。33個標本的平均值為  $34.7537 \pm 0.0009$  psu。而 A 型瓶標本似乎較 B 型瓶標本之測值略高，但其分別之平均值各為  $34.7541 \pm 0.0008$  psu 及  $34.7535 \pm 0.0009$  psu，其差異在統計上並無重要性。故在連續分同一批海水時，其變化的標準偏差在  $\pm 0.001$  之內。後來我們發現 A 型標本瓶易產生污染，由於其蓋子的襯墊會夾帶水份，B 型標本瓶則未發生這種問題。

在測定 A 型瓶標本時，測值有略微向高鹽度漂移的現象，平均每個標本增加  $0.00012$  psu (圖五)。然而在測 B 型瓶標本時則沒有顯著的漂移。通常在測定標本之後，會再度測定一次次標準海水，以了解儀器的漂移，表一 (A) 顯示，一日之內所測得的儀器漂移，都在  $\pm 0.001$  psu 以內，其均方根 (rms) 值為  $0.0004$  psu。表一 (B) 顯示，連續數日使用鹽度儀時，其隔夜之間的漂移最大可達  $0.0014$  psu，其均方根值為  $0.00095$  psu，所以雖然儀器在短期間會有定向之漂移，但一日之間的淨漂移並不大。測定一批標本時，只要每30個標本加測一次次標準海水，以了解漂移情形即可。

#### 4. 海水標本儲存及使用時之改變

海水標本儲存後，逐日測定鹽度時，其數值皆不斷上升。圖六顯示三批海水隨儲存日數而改變的情形。使用 A 型瓶曾在 2月13日~18日及 8月 8日~19日測試過二次，其鹽度上升速率各為  $0.0011$  psu/天及  $0.0021$  psu/天，後者的上升速率約為前者的一倍，由於標本皆存於室溫之下，故後者的改變速率加倍，顯然是蒸發率與氣溫相關。1989年2月13~18日的平均氣溫為  $19^\circ\text{C}$ ，而8月8日~19日的平均溫度為  $27^\circ\text{C}$  (室內平均溫度為  $25^\circ\text{C}$ )。在8月得測試中，將 A 型瓶與 B 型瓶相比較，後者海水鹽度上升速率為  $0.0011$  psu/天，顯示 B 型瓶儲存海水時的蒸發率較小。

標本一旦打開後，其蒸發情形就更為嚴重，一瓶 100 ml 海水打開測過鹽度後再度測定，則第二次所測值會高出第一次  $0.002 \sim 0.006$  psu，第三次所測則高出第一次  $0.015 \sim 0.025$  psu。顯示當瓶中海水減少空氣增加時，蒸發之情形十分嚴重。此外，當標準海水打開後，若轉移到別的瓶子中，則用蒸發引起的鹽度增加可達  $0.005$  psu。

#### 四、結論

AUTOSAL測鹽度時同一批標本之精確度（指測量之標準誤差）可優於 0.001 psu，隔日之漂移平均也僅有 0.001 psu。在操作上應符合下列狀況：

1. 恆溫水槽在開機後必須等待水溫穩定後才能進行分析。
2. 鹽度若需準確至  $\pm 0.002$  psu，則測定標本應當在採樣後三天之內進行。因海水儲存時之改變速率在 25°C 時可達 0.0005 psu/天。
3. 測定標本時進水管須離瓶底約 2 公分，且必須沖洗三次以上。
4. 標準海水開瓶後不得轉移，且只能使用一次。每間隔 30 個標本，應使用標準海水或次標準海水（當日校正過之海水）校機一次。

此外，試用的兩種瓶子中，A 型瓶（鋁蓋，有塑膠墊片）之瓶蓋容易夾帶水份，且蒸發率較高，B 型瓶（塑膠蓋，內有中空圓丘）較佳，蒸發率亦較小。如果需要儲存水樣超過三天，而仍要達到高準確度之測量，則應當試用其它容器，以找到蒸發率更低之樣水瓶。

## 誌 謝

此次測試所用的鹽度儀是由國科會海研一號貴儀中心提供。感謝白書楨、陳鎮東二位教授提供標準海水。本研究是由國科會計畫 NSC 79-0209-M001-01 及 NSC77-0209-M002a-15 所支助。作者還要感謝邱淨華協助整理文稿和圖表，及白書楨教授和郭廷瑜提供修正意見。

參考文獻：

- 唐存勇和陳進益(1990)國科會海研一號貴重儀器使用中心水文資料報告, Vol. 1, 1985年1月-1989年8月。台大海研所海研一號貴儀中心、207pp。
- 徐錫禎(1980)南海中部的溫、鹽、密度分布及水團特徵。南海海區綜合調查報告, 科學出版社, 119-127頁。
- Chu, T.-Y. (1972) Oceanographic data of the South China Sea. Special Publ. No. 2, Inst. of Oceanogr., National Taiwan Univ., 74pp.
- Guildline (1986) Operation Manual for Model 8400A "Autosal". Guildline Instruments Ltd., Canada.
- Lewis, E.L. (1980) The practical salinity scale of 1978 and its antecedents, IEEE J. Oceanic Eng., OE-5, 3-8.
- Riley, J.P. and R. Chester (1971) Introduction to Marine Chemistry. Academic Press, N. Y. 465pp.
- SIO (1978) Physical, chemical and biological data from INDOPAC expedition legs I, II, III, VII, VIII, XV, XVI. Scripps Institution of Oceanography Ref78-21, UCSD, 424pp.
- UNESCO (1981) The practical salinity scale 1978 and the international equation of seawater 1980. 10th Report of the Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards. Tech. papers in Mar. Sci. No.36.
- UNESCO (1988) The acquisition, calibration and analysis of CTD data. Unesco Tech. Pap. in Marine Sci. 54, Unesco, Paris, 94pp.
- WOCE (1988) World Ocean Circulation Experiment implementation plan. WOCE International Planning Office, Wormley, England. WMO/TDNO, 242.

表一：以標準海水或次標準海水測定鹽度儀之漂移量  
 (A)測定一批標本前後之改變量(B)隔日測定的改變量

(A)

Date	(Drift)psu
1989. 8.8	-0.00020
1989. 8.9	0.00020
1989. 8.10	0.00019
1989. 8.11	0.00079
1989. 8.12	0.00000
1989. 8.19	0.00020
Rms	0.00040

(B)

Date	(Drift)psu
1989. 8.8-8.9	0.00039
1989. 8.9-8.10	-0.00098
1989. 8.10-8.11	-0.00137
1989. 8.11-8.12	-0.00079
Rms	0.00095

## Precise measurement of salinity using Autosol salinometer:

### (I) Laboratory tests

T.-S. Fang, S.-F. Lin and K.-K. Liu

In this laboratory study, a salinometer, Autosol<sup>®</sup>, was used to determine the precision that can be achieved in routine analysis, and different procedures were tried for a most satisfactory way for salinity measurement. The results show that a precision better than 0.001 psu was achieved. The instrumental drift during measurement of 30 samples was insignificant. The quality of measurement is critically affected by the position of the inlet tube in the sample bottle, rinsing of the sample cell and the duration of storage. Two types of bottles were tested for their performance in preserving salinity. Notable increases of salinity were observed for both types of bottles within two weeks of storage. The rate of increase is obviously related with the tightness of closure of the cap. Therefore, it is recommended that the salinity samples should be stored properly, analyzed shortly after collection (e.g., within three days) with proper precaution if a precision of better than 0.001 psu and an accuracy of better than 0.002 psu are desired.

## 圖 說

圖一：進水管和瓶底距離對測定結果之關係圖。每一曲線分別表同一瓶樣水在連續注滿測試槽所得之測值，第 0 次代表上一瓶之最後一個測值。不同符號代表不同瓶之樣水，但所有樣水皆為同一批海水。

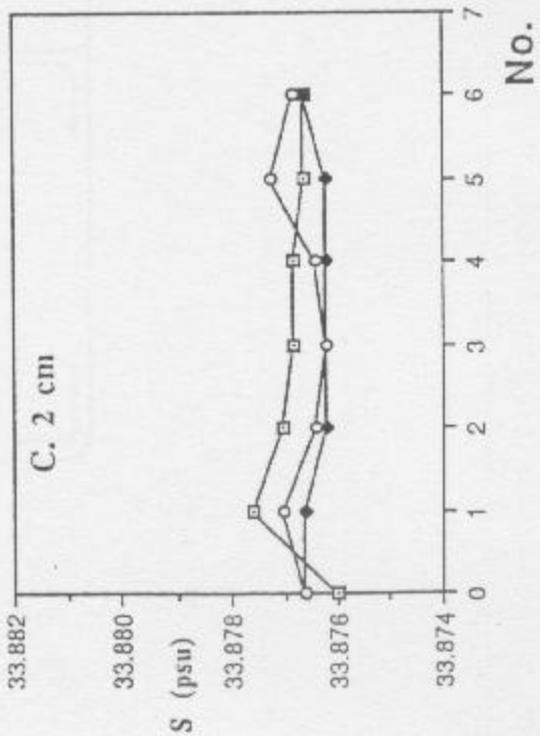
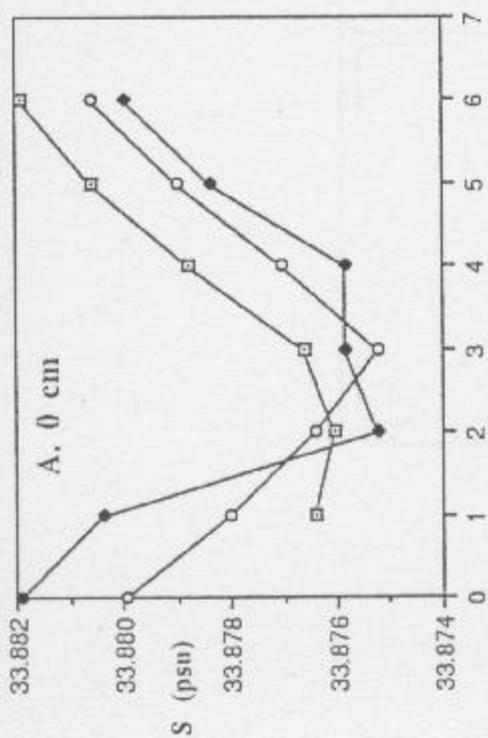
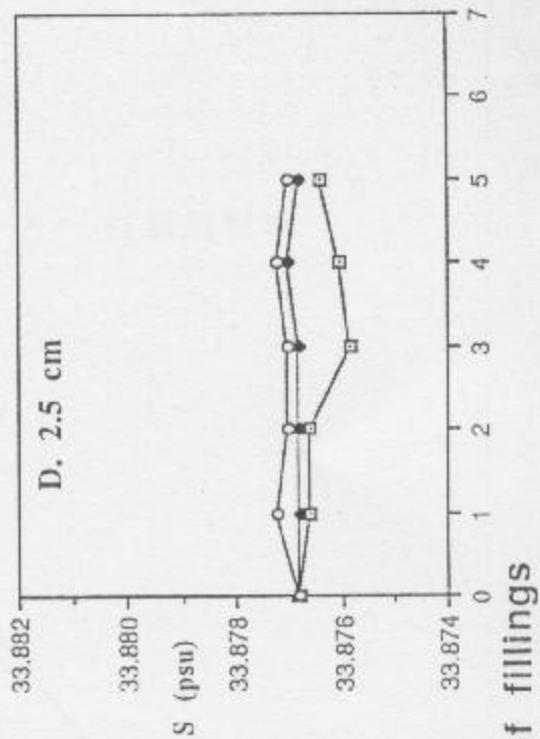
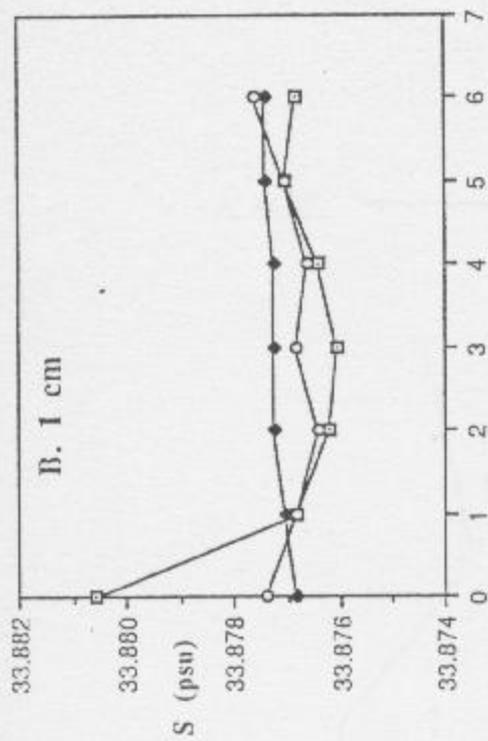
圖二：水樣在分析過程中因逐漸蒸發而造成鹽度上下不均勻之示意圖。表面蒸發後，較濃的鹽水可能沿管壁沉到瓶底，所以入水口距瓶底之距離(d)應保持 2 公分。

圖三：鹽度儀之樣品測試槽經水樣沖洗後所得測值。水樣在分析前，測試槽中含有(A)較高鹽度水樣(B)較低鹽度海水(C)蒸餾水。

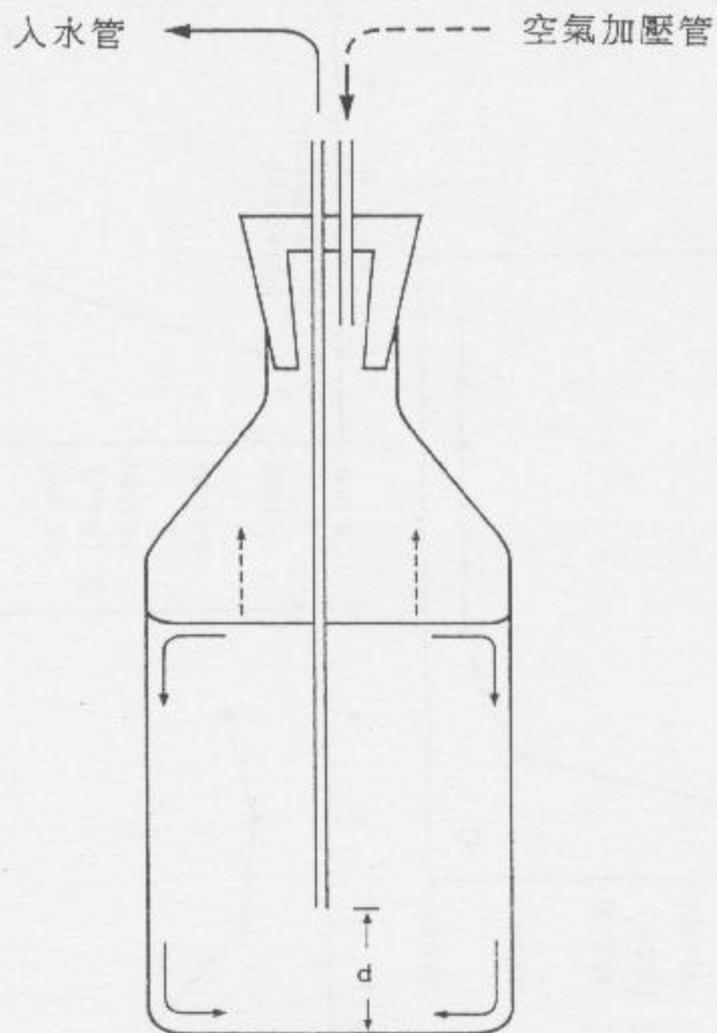
圖四：經過沖洗後上個標本之剩餘率。方塊 ( )、三角 ( )與十字 (+)相對應於圖三之 A、B、C。

圖五：連續分析 1 2 個 A 型瓶標本及 2 2 個 B 型瓶標本所得鹽度值。圖中直線為線性迴規曲線。

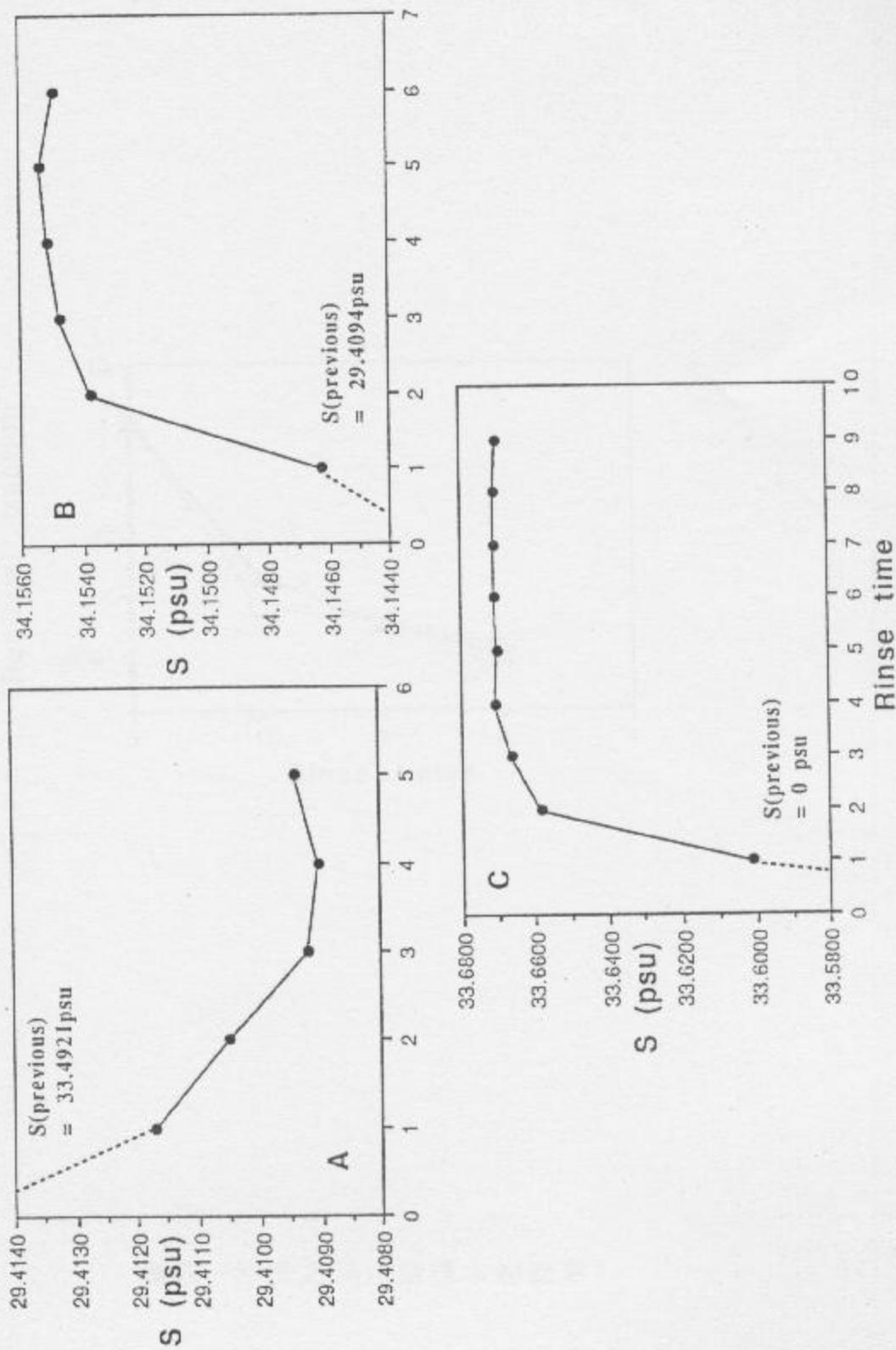
圖六：水樣在儲存期間鹽度的變化，圖中直線為線性迴規曲線。



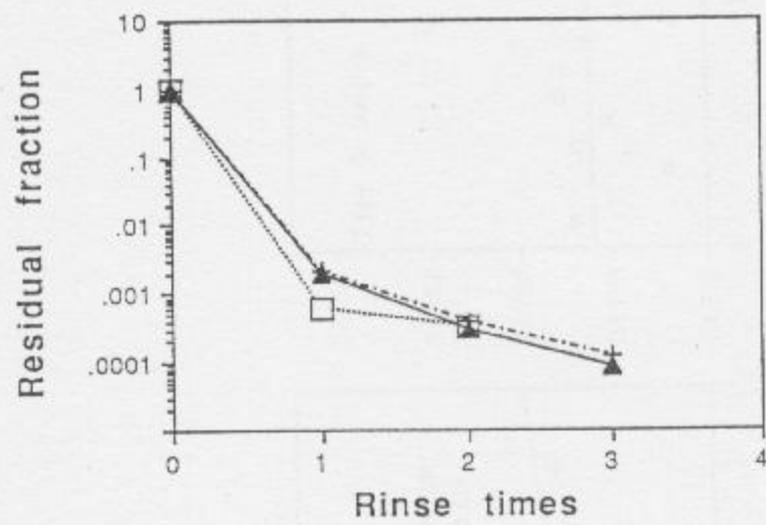
圖一：進水管和瓶底距離對測定節結果之關係圖



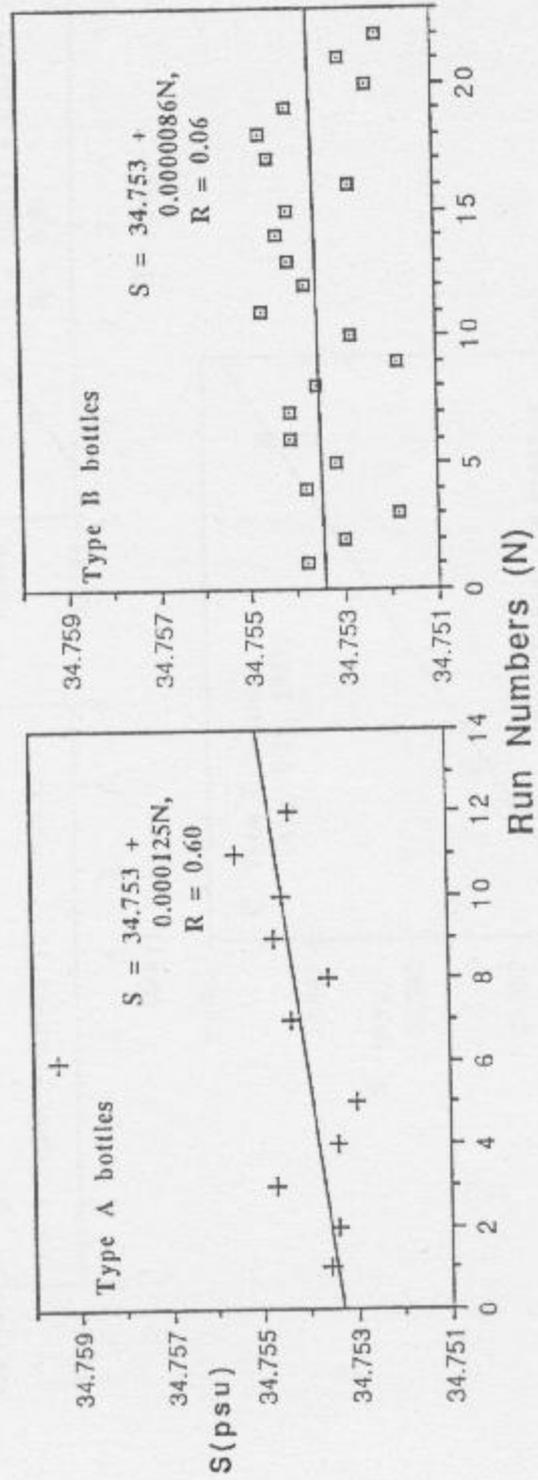
圖二：水樣在分析過程中因逐漸蒸發而造成鹽度上下不均勻之示意圖



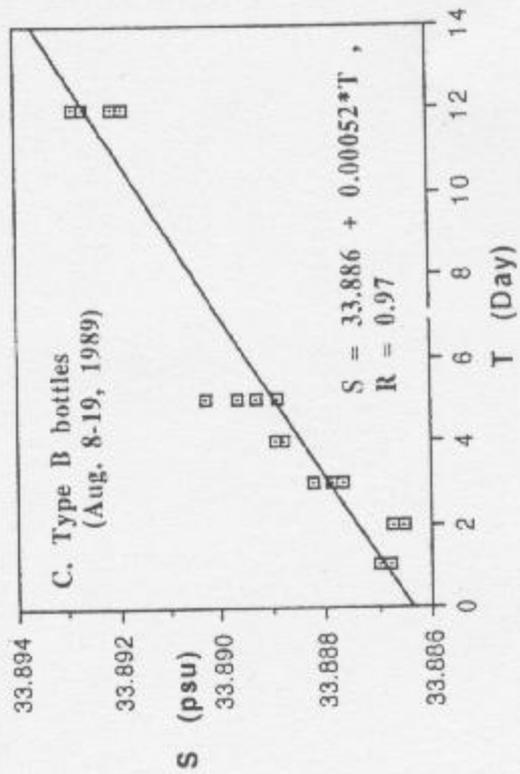
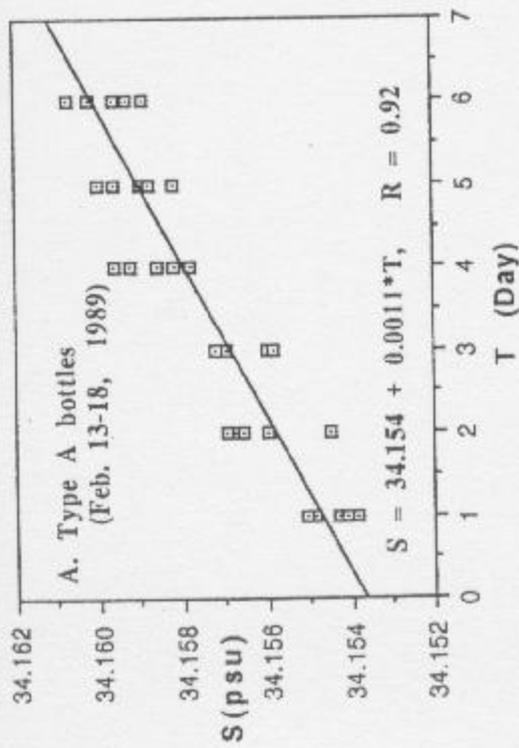
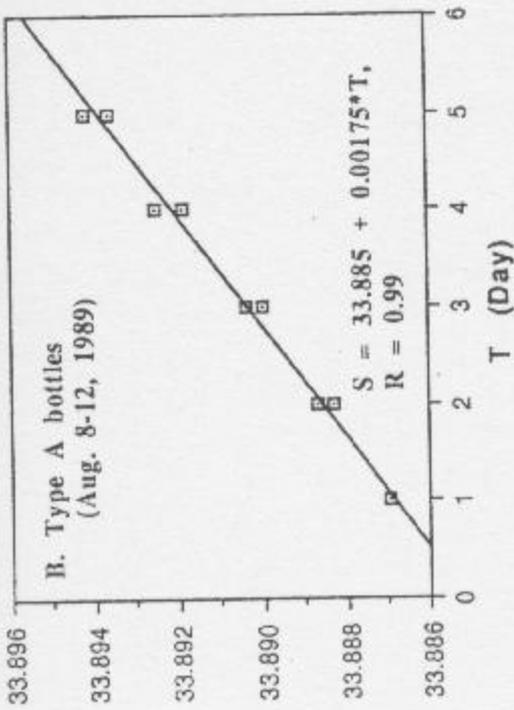
圖三：鹽度儀之樣品測試槽經水樣沖洗後所得測值圖



圖四 沖洗之後上個標本剩餘率



圖五：連續分析 1 2 個 A 型瓶標本及  
 2 2 個 B 型瓶標本所得鹽度值



圖六：水樣在儲存期間鹽度的變化

(B) 、液面蒸發效應對AUTOSAL鹽度儀高精密度測定  
海水鹽度之影響

郭廷瑜(1) 白書禎(1) 劉康克(1,2)

(中華民國七十九年六月)

- 1.國立台灣大學海洋研究所
- 2.中央研究院地球科學研究所

# 液面蒸發效應對 AUTOSAL 鹽度儀高精密度測定海水鹽度之影響

郭廷瑜<sup>1,3</sup> 白書楨<sup>1</sup> 劉康克<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>國立台灣大學海洋研究所

<sup>2</sup>中央研究院地球科學研究所

<sup>3</sup>行政院國家科學委員會海研一號貴重儀器使用中心

## 摘 要

AUTOSAL電導鹽度儀為目前測定海水鹽度最精密的儀器，感測度可達 0.0002 psu，然而測值是否可信賴，卻與送樣技巧有關。連續測定同一樣本時，液表的蒸發效應會造成瓶內鹽度局部不均勻現象，使測值隨沖樣次數而逐漸升高。為求得穩定的數值，本文針對蒸發問題，探討一些較不受注意的操作細節，例如汲水管距液面高度、沖樣次數、以及儲樣瓶封口之比較等。依建議之操作方式減少蒸發效應，可使鹽度測定之正確度和精密度均小於 0.001 psu，達到世界海洋環流實驗(WOCE)所指定的嚴格標準。

## 一. 簡 介

根據 AUTOSAL 手冊及“精密鹽度測量之探討 (方天熹、林上發、劉康克, 1990)”報導, AUTOSAL 在送樣水時, 因液面上方注入空氣, 壓縮樣水進入電導槽, 導致瓶內上層及底層之鹽度可能會改變, 方等以唧取管在距瓶底 0, 0.5, 1, 1.5, 2 公分處送樣, 結果發現離瓶底太近時, 鹽度可能會升高約 0.003 psu。而 AUTOSAL 操作手冊建議, 在使用標準海水時, 送樣口距底 5 公分, 但未說明離上方液面應多少? 因此, 本文希望確定此一現象。

AUTOSAL 送樣前, 須沖洗電導槽多次, 而次數和所希望的精確度和上一樣水之鹽度有關, 而選擇最佳沖洗次數還必須考慮送樣口距瓶口及瓶底之距離。

依據國際近年推行之 WOCE 計劃 (World Ocean Circulation Experiment), 其精確度 (accuracy) 要求為  $\pm 0.001$  psu, 精密度 (precision) 也要求在  $\pm 0.001$  psu, 本文之目的在尋找並確定以 AUTOSAL 鹽度儀, 可達到此一嚴格標準的操作步驟。

如果採樣後不能立即測定鹽度, 例如風浪過大、暈船、樣水數目過於龐大、或者 AUTOSAL 鹽度儀不在船上...等因素, 採樣後帶回實驗室再行測定, 如何採樣最為合適, 採樣後多久測定方為有效期限, 用什麼採樣瓶較不受貯存時間而影響鹽度的測定, 亦為本文探討的目的。

## 二. 實驗

### 1. 沖洗次數與唧入口距液面高度及距瓶底距離對鹽度測定的影響和對 WOCE 對鹽度嚴格要求準確度、精密度的操作方法探討:

將任一海水均勻化後, 裝入 7 支 100ml QORPAK 玻璃瓶中, 裝瓶時將 Tygon 管 (內徑 0.65cm, 外徑 1cm) 插入瓶底, 注入樣水直到溢出瓶口一些, 有點類似做溶氧量的採水方式, 其間並儘量不使氣泡產生, 儲存 24 小時。

重覆測定 (Repetitive measurement) 做法, 亦即同一樣本海水, 每次沖洗均予測定, 且盡可能地測定次數愈多愈好, 直到無法送樣為止。測定時, AUTOSAL 送樣口之 Teflon 管 (內徑 0.1 cm, 外徑, 0.2 cm) 端, 調整至距瓶底 2 cm, 每次以幫浦唧入至充滿電導槽後, 降低幫浦速度, 讀取 10 至 15 秒間電導比讀數, 並記錄唧入口與樣水表面之距離, 每一樣水每次沖洗約須

5 - 7 ml，每次沖洗後液面降低 0.4 - 0.5 cm，故每瓶可供 12 - 14 次測定。

2. 沖洗次數與前一樣水鹽度對鹽度的影響：

將三種不同鹽度的海水（高、中、低鹽海水）分別均勻化後，各分裝在 5 支 QORPAK 100 ml 玻璃瓶中備用，測定時，交錯進行重覆測定，以確定前一海水樣水之殘留對沖洗之關係。

3. 標準海水校機與其瓶差之探討：

將 10 支標準海水，連續做鹽度之重覆測定，看看標準海水有沒有瓶差，唯上樣前必須把唧入口管子加長至距瓶底 5 cm，一瓶標準海水約 200 ml，故可供 24 - 26 次測定。

4. 貯存與蒸發對鹽度測定的影響：

將同一來源海水均勻化後，分裝入四種不同樣水瓶（分別為 QORPAK 100ml 玻璃瓶，以下簡稱 Q 瓶；QORPAK 50ml 玻璃瓶，以下簡稱 QS 瓶；100ml PE 材質塑膠瓶，含有內蓋，以下簡稱 PE 瓶；一般常見玻璃瓶 100ml，以下簡稱 O 瓶），每種樣水瓶裝 16 支，每次測定 4 支，每間隔 4 天測定一次，每天並記錄氣溫及濕度。從 5 月 16 日到 5 月 28 日共計測定 4 次。

### 三. 實驗結果

#### 實驗 1 結果：

同一海水分裝在七瓶內，連續重覆測定結果，如表一所示，第一次測定值因前一樣水鹽度較低 (33.200 psu)，故此海水在第二次沖洗後才接近平均測值 ( $33.801 \pm 0.001$  psu)，其餘六個樣水，同屬相同來源，理論上應得相同值，但從表一中可以發現，每換一瓶樣水，第一次沖洗的測值都不穩定，而且最後幾次測值有逐漸上升趨勢，顯然，最後幾次測定時，取樣唧入口距液面已愈來愈接近，上層水的確有鹽度昇高的情形，而第一次測值不穩定的原因，推測係因第一次沖洗中含前一樣本之殘留液 (re-sidue)。

在表一中，每一樣本測定 12 - 14 次，測值並不是每一次均相同，到底應取第幾次較合理？此一問題可由表一的偏差範圍來說明，第 2 次沖洗其平均值已達 33.7999 psu，其偏差值有  $\pm 0.008$  psu，第 4 次沖洗平均值為  $33.8003 \pm 0.0007$  psu，而第 4 次到第 10 次測值之標準偏差 (standard deviation) 均能在 0.0005 - 0.0009 psu 之間，符合 WOCE 計劃指定精確度，但在第 7 次(含)以後，雖然標準偏差很小，但測值明顯的上揚，尤其每一瓶樣水最後一次測定最為明顯，上升幅度達 0.003 psu。所以，該海水測定值取第 4、5、6 次沖洗值為鹽度較合理，報告值應取三位小數，故為  $33.801 \pm 0.001$  psu。

然第 4、5、6 次測定時，取樣口距液面至少有 3.5 公分，故表層 3.5 公分內之樣水以受蒸發影響而測值偏高。

#### 實驗 2 結果：

將三種不同鹽度的海水，做交錯測定，看看前一海水樣本之殘留對當次測定的影響有多大？由圖一可以看出，不論前一樣水為任意高、低鹽海水，第 3 次沖洗測定值以非常接近真實值，與實驗 1 結果相同，取第 4、5、6 次沖洗測定值為該海水鹽度最為合理，此與原廠手冊所建議沖洗三次後再取測定值結果相同。

#### 實驗 3 結果：

連續 10 支標準海水做重覆測定，在測定過程中只有第 1 支做校機程序，其餘 9 支不做校機，為的是看看標準海水到底“標不標準”，所用的標準海水為 I.A.P.S.O. 所訂定，1989 年 7 月 4 日出廠，(Wormley, Surrey, U.K.)，BATCH 為 P112，給定氫度為 19.371，在 15°C 時的電導度  $K_s$  為 0.99984，根據原廠手冊表 6 - 1 查出顯示字幕上讀數應為 1.99973，推算得鹽度為 34.9947

psu。

圖二為 10 支標準海水重覆測定圖，圖中顯示，鹽度仍隨沖洗次數而遞增，而測定值還是第 4、5、6 次取為該標準海水鹽度最為合理，尤其第 5 次測值，10 支標準海水測值的差值最小，因此使用標準海水做校機程序，則應於沖洗第 5 次時進行。

同時，也由圖中看出同一批次 ( Batch ) 標準海水也有瓶差存在，而其瓶差小於  $\pm 0.001$  psu，符合 WOCE 計劃所嚴格要求範圍內。

#### 實驗 4 結果：

將同一海水均值後分裝 9 支 Q 瓶中，9 天後測定，如表二所示，表的下方為平均值，若取小數點以下三位，則每瓶測值均為  $33.835 \pm 0.001$  psu，不僅達到 WOCE 標準，同時可以確定在 9 天之內 Q 瓶不受氣溫、濕度所造成之蒸發作用而影響其鹽度。表三為實驗其間的溫、濕度記錄，表中 5 月 6 日 ~ 15 日的室溫在  $26^{\circ}\text{C} \sim 28^{\circ}\text{C}$  之間，平均溫度  $27.4^{\circ}\text{C}$ ，濕度在 62 ~ 82% 之間，平均濕度 72.1%，很明顯地，溫、濕對蒸發若有影響，則瓶中海水鹽度將升高。

為了解不同採樣瓶貯存時，溫、濕度之蒸發對鹽度影響的程度，取四種不同採樣瓶，分裝同一均值過海水，圖三所示為所選用的四種不同採樣瓶。

測定日期在 5 月 16 日 ~ 28 日，從表三可以知道這段期間平均溫度  $27.7^{\circ}\text{C}$ ，平均濕度 74.1%，前後 13 天的測定結果 (表四) 顯示，剛裝瓶的海水其鹽度相差在 0.001 psu 以下，隨著時間過去，在第 2 次測定時 (4 天後)，除 Q 瓶外，其餘均有增高趨勢，第 3 次測定 (8 天後)，O 瓶再增加 0.009 psu，第 4 次測定 (12 天後)，也是 O 瓶增高最多 0.005 psu，PE 瓶次之為 0.001psu。

#### 四. 討論

採樣裝瓶方法會影響鹽度測定，最好的方式是先用樣水沖洗樣水瓶三次，再將取樣水管伸入採樣瓶底，開龍頭，使樣水自瓶底注入而不產生氣泡，待樣水溢滿後，緩緩將採樣瓶下降，離開取樣水管後，關龍頭，此時樣水瓶裝滿樣水，倒出少許（約 3 - 5 ml）樣水沖洗瓶蓋，再行栓緊瓶蓋。

測定前劇烈搖晃樣水瓶使均勻，靜置 20 - 30 秒鐘，看瓶內無氣泡後再行上機，如此讀數十分穩定（AUTOSAL 字幕讀數之最後一位小數可維持數秒不會亂跳動），且經實驗證明（表一），取第 4、5、6 次沖洗測定值其瓶差可以降到  $\pm 0.001$  psu 以下。

如同 AUTOSAL 原廠手冊所述，如測定前電導槽內原灌滿蒸餾水，則上樣後數分鐘內無法穩定，通常需以一海水連續沖洗 10 - 30 次，才能使讀數穩定。若將該海水留滯在電導槽內 5 - 10 分鐘，可以減少沖洗次數。待機器穩定後，再開標準海水，沖洗 4 次後於第 5 次進行校機。

本實驗證實欲達到 WOCE 要求 ( $\pm 0.001$  psu)，唧取口在瓶中位置為一重要條件，但沖洗次數超過六次以上時，測值顯然已偏高，故液面至少需離唧入口 3.5 公分。

另外，次標準海水（Sub-standard seawater，即以一海水經過濾紙及過活性碳後，加上數滴 chloroform，以防止海水中生物生長而堵住管道）的做法，確實可靠，但裝 Sub-standard 的容器必須密封，如此一桶次標準海水（約 20 l），經實驗測試，在尚未使用超過半桶以前都相當可靠（誤差在  $\pm 0.001$  psu 之下），唯使用前必須整桶混合均勻後才可取樣，一次取樣數瓶，在使用標準海水校機後，即行標定三瓶次標準海水，在測定樣水期間，每測定 20 ~ 30 個 Sample 即插入一個次標準海水，如此可以確信 AUTOSAL 在這段期間是否有漂移，漂移量多少，並藉以校正 Sample 測定值。

四種不同採樣瓶貯存與蒸發對鹽度的影響（表四），以 Q 瓶為最佳（至少在兩星期內如此），欲達到 WOCE 要求標準，即使 AUTOSAL 不能隨船出海，只要採樣方法正確，可以使用 Q 瓶採樣，儲存兩星期內帶回實驗室測定鹽度，亦為可行。

## 五. 結論

當樣水經過三次沖洗而樣水唧入口離瓶底 2 cm，離樣水液面 5 cm 的範圍內，且不超過開瓶 2 - 3 分鐘（因為一次沖洗即樣水唧入電導槽時間約需 20 秒鐘，讀數時間 15 秒鐘，又取第 4、5、6 次沖洗測定值），則其鹽度測定值不受液面蒸發之影響。

樣水瓶容積至少要 50 ml，更大一倍的 100 ml 最為合適，且瓶口直徑不得大於 2 cm（大於 2 cm 的口徑將無法與橡皮栓密合不透氣，樣水無法唧入），瓶蓋須密封良好，採樣方法有如做溶氧滴定一般，唯蓋瓶之前要倒掉些許樣水，使蓋瓶後瓶蓋不與樣水液面接觸，以防鹽巴在瓶蓋結晶，上機前做好均值樣水（搖晃均勻）並隨時留意防污染措施，則至少在兩星期的貯存期內，其鹽度不受蒸發影響。

只要操作得宜，並在上述條件下，以 AUTOSAL 鹽度儀測定鹽度可以達到 WOCE 的嚴格要求，準確度和精密度都能在  $\pm 0.001$  psu 以下。也能自海上採水回實驗室測定並校正 CTD 資料。

## 誌 謝

此次測試所用的鹽度儀是由國科會海研一號貴儀中心所提供，感謝劉康克、白書楨及陳鎮東三位教授提供標準海水，測試期間劉康克、白書楨兩位教授悉心指導，另外還要感謝楊忠誠、林上發的經驗交換，龔國慶、曹永敬幫忙海水取得。

參考文獻

1. AUTOSAL 原廠操作手冊, 1986.
2. 精密鹽度測量之探討, 1990. (方天熹、林上發、劉康克).
3. 海水分析, 1983. (Grasshoff K. & Ehrhardt M).
4. WOCE, 1988: World Ocean Circulation Experiment implementation plan. WOCE international planning Office, Wormiey, England.

## 表 說

表一：以 AUTOSAL 鹽度儀對同一來源海水作重覆測定鹽度 ( Repetitive mensurement of Salinity ) 的結果。所使用樣水瓶為 Qarpak 100 ml 玻璃瓶，表中顯示鹽度測定的精密度差值小於  $\pm 0.001$  psu，同時選用第 4、5、6 次測定值做為該樣水之鹽度最為合理。

表二：9 瓶同一均質過海水以 Q 瓶分裝貯存，經過 9 天後，雖在平均室溫  $27.4^{\circ}\text{C}$ ，平均濕度 72% 環境中仍不受蒸發因素而影響其鹽度。所以祇要採樣方法正確，Q 瓶為鹽度測定儲存樣水瓶最佳選擇。

表三：1990 年 5 月 6 日 ~ 5 月 28 日實驗室溫度和濕度記錄表。

表四：四種不同採樣瓶分裝同一均質後海水，貯存兩週，每隔 4 天各種採樣瓶測定 4 瓶的結果。很明顯 Q 瓶在儲存兩週內才做測定仍不失其真，確實可以選用為鹽度測定最佳折採樣瓶。

Table 1 Repetitive measurement of salinity of a natural seawater using AUTOSAL salinometer

Bottle number	022	015	013	054	014	010	011	019	006	007	Mean	S.d.	n
1	33.550	33.802	33.804	33.807	33.805	33.804	33.804	33.803	33.800	33.800	33.7779	0.0760	10
2	33.799	33.800	33.799	33.811	33.801	33.801	33.799	33.800	33.800	33.802	33.8012	0.0032	10
3	33.800	33.800	33.800	33.805	33.801	33.801	33.799	33.801	33.800	33.801	33.8008	0.0015	10
4	33.800	33.801	33.799	33.802	33.800	33.800	33.800	33.802	33.800	33.802	33.8007	0.0011	10
5	33.800	33.801	33.799	33.803	33.801	33.801	33.800	33.802	33.801	33.802	33.8009	0.0011	10
6	33.800	33.800	33.800	33.803	33.801	33.801	33.800	33.801	33.802	33.803	33.8011	0.0011	10
7	33.801	33.801	33.801	33.803	33.801	33.800	33.801	33.803	33.802	33.804	33.8016	0.0011	10
8	33.801	33.801	33.801	33.803	33.802	33.802	33.804	33.802	33.802	33.804	33.8022	0.0010	10
9	33.801	33.801	33.801	33.804	33.802	33.803	33.803	33.802	33.802	33.803	33.8022	0.0010	10
10	33.801	33.801	33.800	33.804	33.802	33.803	33.802	33.801	33.801	33.803	33.8019	0.0011	10
11	33.801	33.801	33.800	33.805	33.802	33.803	33.802	33.801	33.801	33.803	33.8021	0.0013	10
12	33.801	33.801	33.801	33.805	33.804	33.803	33.802	33.802	33.801	33.803	33.8022	0.0012	10
13	33.804	33.801	33.802	33.808	33.804	33.805	33.802	33.803	33.801	33.804	33.8035	0.0021	9
14		33.803	33.805			33.805	33.802	33.803			33.8036	0.0012	3

Room temperature 26.5 oC, AUTOSAL temperature set 30 oC.

表一：同一來源海水作重覆測定 (Repetitive measurement of salinity) 鹽度結果

Seawater packed into 9 bottles on May 6, 1990, measured on May 15, 1990

Flush cycle	Bottle number								
	2	16	20	12	18	23	5	3	4
4	33.8347	33.8359	33.8357	33.8355	33.8357	33.8349	33.8349	33.8355	33.8349
5	33.8355	33.8355	33.8351	33.8353	33.8355	33.8355	33.8353	33.8361	33.8355
6	33.8353	33.8355	33.8353	33.8351	33.8355	33.8351	33.8351	33.8355	33.8351
7	33.8353	33.8355	33.8355	33.8359	33.8353	33.8351	33.8351	33.8359	33.8353
MEAN	33.8352	33.8356	33.8354	33.8355	33.8355	33.8352	33.8351	33.8358	33.8352

Conclusion:

Qorpak bottle is very good for storing seawater for the determination of salinity.  
 No significant deviation can be found between bottle and bottle.  
 To move AUTOSAL to R.V. Ocean Researcher I is not very wise.

表二：同一來源且均勻化過的海水分裝 9 個 Q 瓶，9 天後（平均室溫 27.4 C）其鹽度不受蒸發影響

May	Temperature ( °C )	Humidity ( % )
6	26.0	72
7	26.5	70
8	26.0	62
9	27.2	78
10	28.0	72
11	28.0	64
12	29.0	76
13	28.0	74
14	28.0	82
15	28.0	76
16	27.8	84
17	28.2	72
18	28.5	88
19	28.0	82
20	26.8	80
21	28.5	77
22	27.8	70
23	28.2	67
24	29.5	65
25	27.0	63
26	26.0	72
27	26.5	72
28	27.0	70

表三：1990年5月6日～5月28日

實驗室溫度和濕度記錄表

Table 2. Variation of salinity of a natural seawater stored in four types of bottles

Bottle type	Measuring date (1990)				Maximum* change(psu)	
	May 16	May 20	May 24	May 28		
Q-100mL	33.8497	33.8499	33.8497	33.8499		
	33.8497	33.8501	33.8495	33.8495		
	33.8497	33.8499	33.8499	33.8499		
	33.8498	33.8505	33.8499	33.8501		
	mean	33.8497	33.8501	33.8498	33.8499	0.0004
	s.d.	0.0000	0.0002	0.0001	0.0002	
Q-50 mL	33.8503	33.8521	33.8519	33.8509		
	33.8497	33.8515	33.8523	33.8509		
	33.8489	33.8515	33.8519	33.8509		
	33.8481	33.8515	33.8519	33.8507		
	mean	33.8493	33.8517	33.8520	33.8509	0.0027
	s.d.	0.0007	0.0002	0.0002	0.0001	
PE-100 mL	33.8481	33.8523	33.8528	33.8525		
	33.8499	33.8517	33.8517	33.8521		
	33.8491	33.8536	33.8513	33.8528		
	33.8489		33.8515	33.8534		
	mean	33.8490	33.8525	33.8518	33.8527	0.0037
	s.d.	0.0006	0.0007	0.0005	0.0004	
O-100 mL	33.8487	33.8538	33.8640	33.8678		
	33.8491	33.8562	33.8629	33.8730		
	33.8520	33.8505	33.8570	33.8660		
	33.8501	33.8538	33.8672	33.8631		
	mean	33.8500	33.8536	33.8628	33.8677	0.0177
	s.d.	0.0011	0.0018	0.0033	0.0035	

Sample was filled on May 15, 1990.

Q-100 mL, Q-50 mL: Qorpak glass bottles with poly-seal closure.

PE-100 mL: Polyethylene bottles.

O-100 mL: Ordinary glass bottles with aluminium foil closure.

\*The difference between the highest and the lowest mean results.

表四：測試四種不同採樣瓶儲存時，其鹽度變化與蒸發影響之結果

## 圖說

圖一：三種不同鹽度海水交錯測定，依測定先後秩序所繪製之測值變化圖，圖中顯示不論前一樣水鹽度之高低，在第三次沖洗時已相當接近真實鹽度值。

圖二：10支標準海水作重覆測定 (Repetitive measurement)；圖中顯示用標準海水來校機時，校機程序在第4次沖洗時進行最為合理。圖中顯示標準海水亦有瓶差存在，但同一批次 (Batch) 瓶差小於  $\pm 0.001$  psu (取4、5、6次沖洗值)。第1次測值因有前一樣水之殘留，很明顯地鹽度偏高很多，最高達  $0.01$  psu，第6次沖洗以後逐漸升高，最後一次突增很多。

圖三：四種不同的採樣瓶，其中：

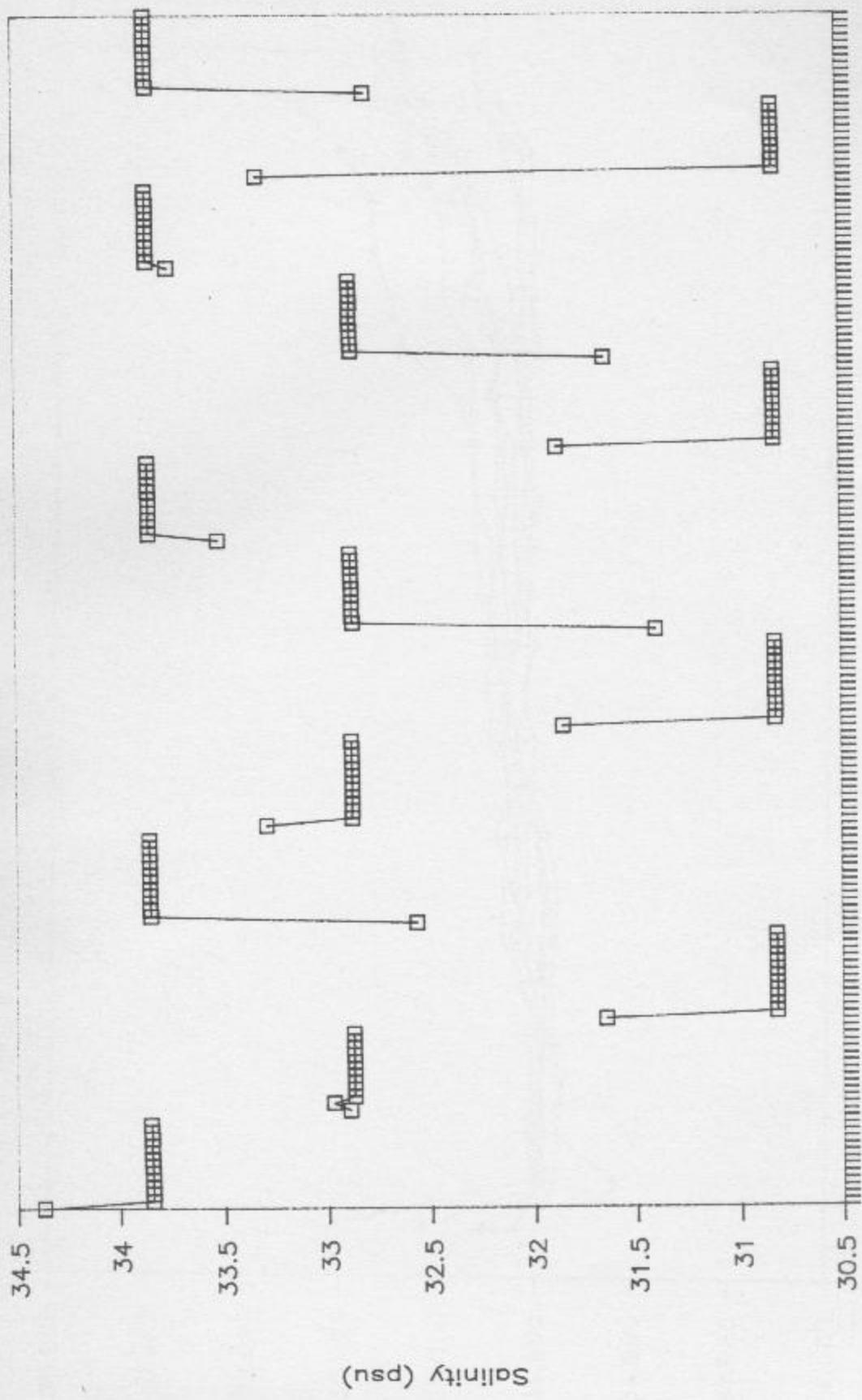
Q 瓶為 VWR 16151-719 poly-seal closure glass 100 ml。

QS 瓶為 VWR 16151-672 poly-seal closure gla-ss 50 ml。

PE 瓶為 Polyethylene bottle 100 ml。(含內、外兩層瓶蓋)

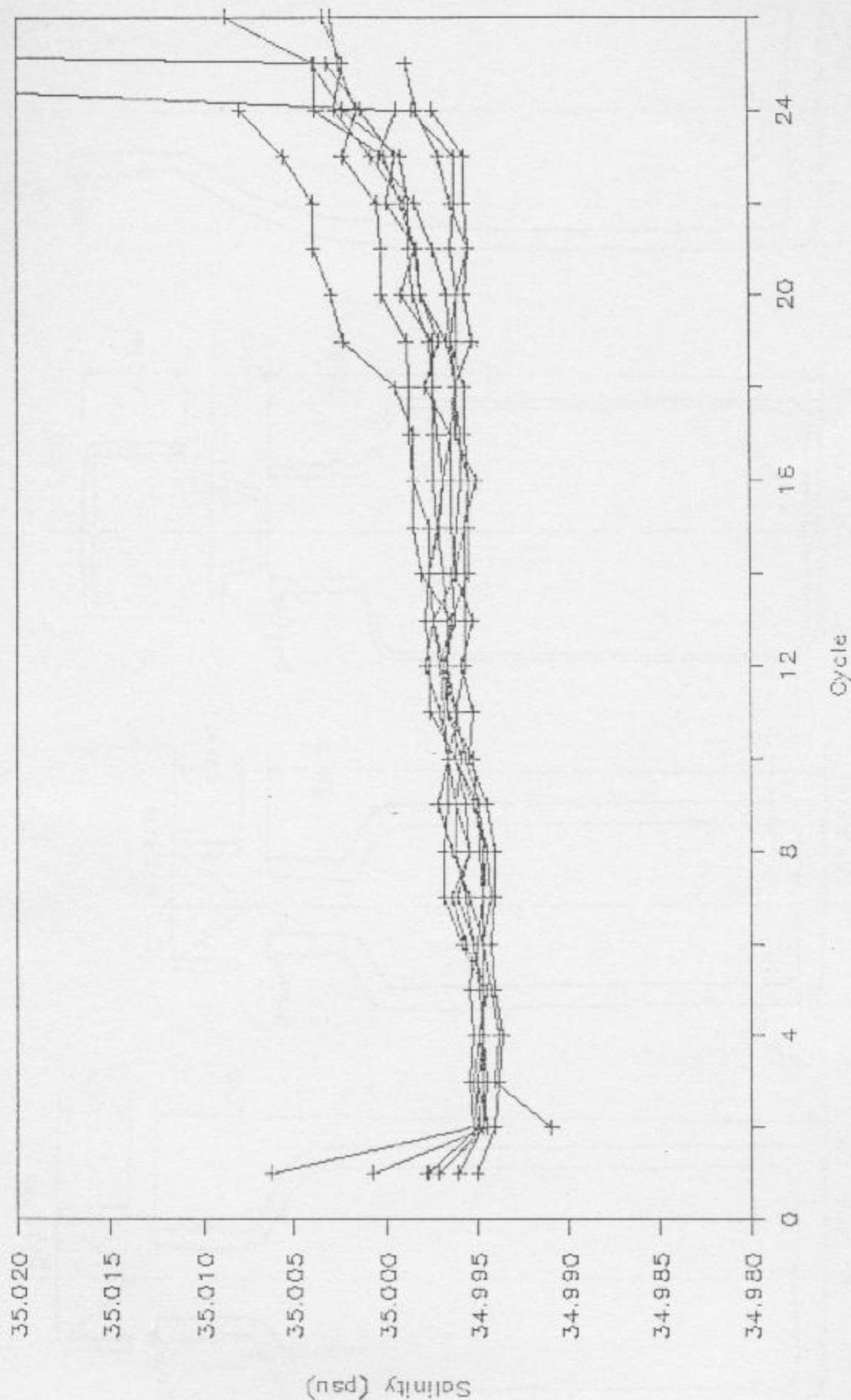
O 瓶為一般常見玻璃瓶 (康貝特飲料玻璃瓶) 100 ml。

封口的密合情形決定鹽度樣水瓶的好壞，而與容積無關，但至少需 50 ml 才够使用 AUTOSAL 做測定之用。故選用鹽度樣水瓶的條件就是容積大於 50 ml，瓶蓋與瓶口密合愈緊愈好。

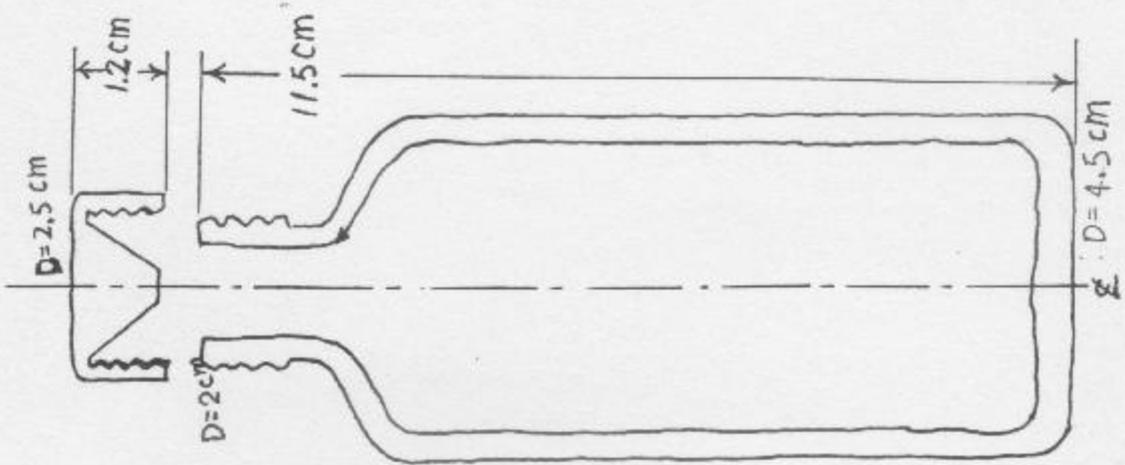
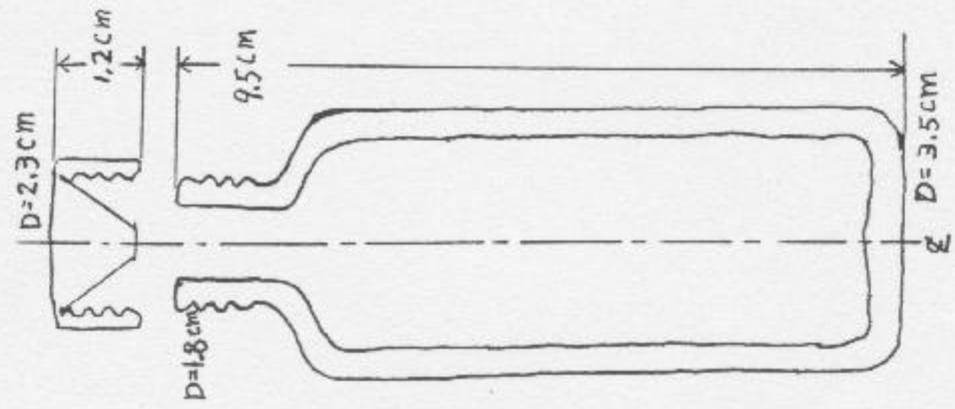
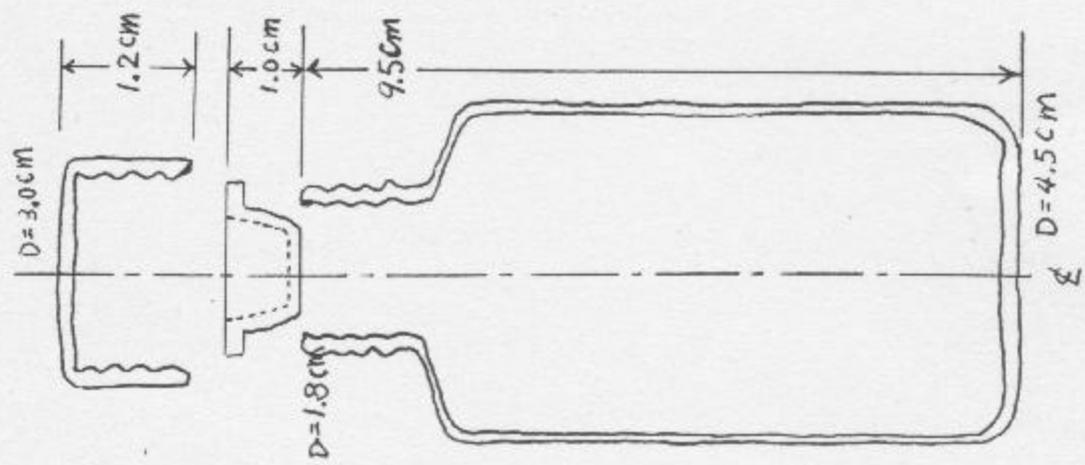
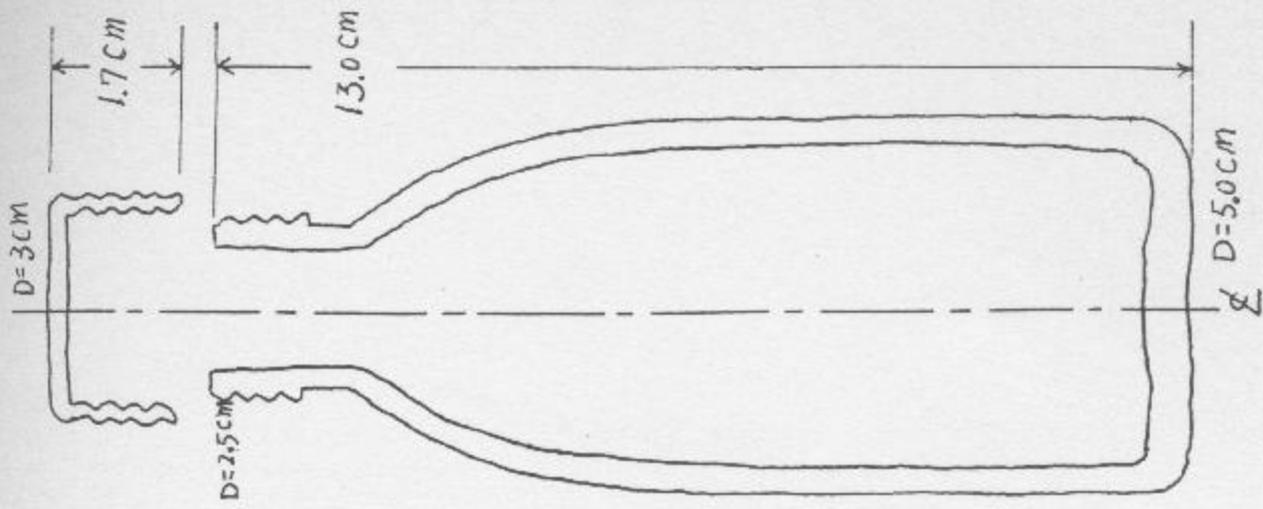


Measuring sequence

圖一：不同鹽度的三種海水作交錯測定



圖二：10支同一批次 (Batch) 標準海水作重覆測定 (Repetitive measurement of salinity) 鹽度結果



圖三：本實驗所採用四種不同採樣瓶