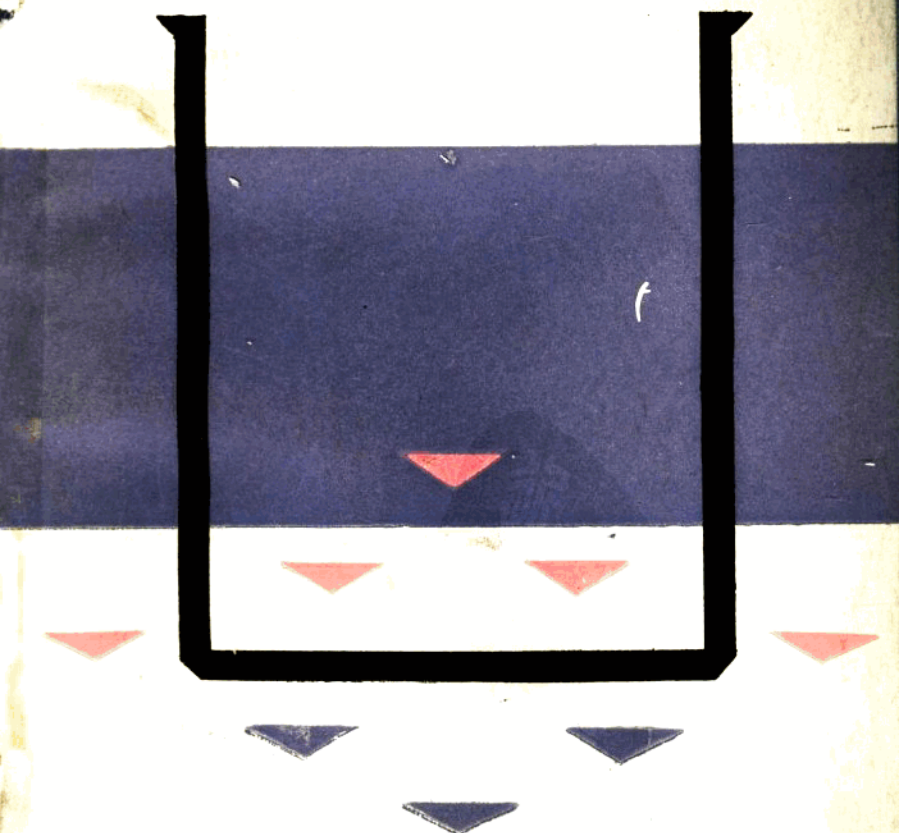


海水盐度测量技术

刘雪堂 编著

海洋出版社



海水盐度测量技术

刘雪堂 编著

海洋出版社

1991年·北京

内 容 简 介

本书是积作者多年研究成果和国内外测量新技术的大量资料编写的。全书包括四方面的内容：一、概述海水盐度测量方法；二、电导率测盐法的有关技术；三、以我国最近研制出的现场盐度计为例，详尽讨论盐度测量设备，并分析了多种国外现场盐度计；四、测盐仪器的调试及应用技术。

读者对象：从事水产、海洋开发及水处理技术工作的设计人员、生产人员及测盐仪器用户。与海洋有关专业的中专、高校师生。

责任编辑 刘莉蕾

责任校对 刘兴昌

海水盐度测量技术

刘雪堂 编著

*

海洋出版社出版（北京市复兴门外大街1号）

新华书店北京发行所发行 昌平建华印刷厂印刷

开本：787×1092 1/32 印张：10.625 字数：200千字 插图：4

1991年5月第一版 1991年5月第一次印刷

印数：1-500

*

ISBN 7-5027-0279-2/P·39 定价：7.40元

前 言

海水盐度是海洋水文中的重要要素之一,测量海水盐度,对海洋科学研究和国计民生都有重要作用。因此,多少年来,人们为了认识海洋和开发利用海洋想出了许多测量海水盐度的方法。按测量原理划分,有化学方法、物理方法和物理化学方法等。其中物理方法又可分为电导率测量法、光学法、比重测量法和声速测量法等。这些测量方法中,由于电导率测盐法具有精确度高、速度快,计算海水密度可靠以及便于现场测量等优点而占了最重要的地位,尤其1978年实用盐标制定后,这种方法已成为海水盐度测量的主要手段。因此,本书在概述各种测盐方法的基础上,系统地讨论了电导率测盐的有关技术。这些技术对某些溶液的浓度测量同样是有用的。

本书共分七章,从内容上可概括为四部分:第一部分是测盐方法的概述;第二部分是电导率测盐法的有关技术;第三部分是以自行研制的现场盐度计为例,从盐度测量的完整仪器角度进行了详尽的讨论,同时也分析了几种国外现场盐度计,第四部分讨论了测盐仪器的调试和使用中的有关技术。

本书的著成,是长期在盐度研究小组工作过的众多同志的共同努力结果,他们是王云泉、杨素珍、张焕臣、苏锐、王英春、钟卫江、王抗美、林红军、刘霞等二十几位同志,在此一并感谢。

本书在写作过程中得到了海洋技术研究所的领导和同志

们的热心支持和帮助。书的原稿承蒙逯玉佩、王文彬、惠绍棠等同志作了仔细审阅，并提出了宝贵意见，特此致谢。

由于作者水平有限，书中不妥和错误之处，在所难免，恳请读者批评指正。

刘雪堂

1987年9月于天津

目 录

第一章 海水盐度测量方法的概述	(1)
(一) 用氯度滴定法测定盐度.....	(2)
(二) 用电导率法测定盐度.....	(5)
(三) 盐度的其他测定方法.....	(9)
第二章 海水电导率特性	(26)
(一) 海水电导率与温度的关系.....	(28)
(二) 海水电导率与压力的关系.....	(33)
(三) 海水电导率与盐度的关系.....	(36)
第三章 海水电导率测定	(37)
(一) 感应式.....	(37)
(二) 电极式.....	(46)
(三) 海水电导率比测定和电导率测定.....	(54)
第四章 海水电导率转换成盐度	(82)
(一) 由海水电导率比 R_t 转换成盐度.....	(82)
(二) 用计算补偿法将海水电导率转换成盐度.....	(84)
(三) 用模拟补偿法将海水电导率转换成盐度.....	(89)
(四) 计算补偿法和模拟补偿法的比较.....	(161)
(五) 用模拟和计算混合补偿法将电导率 转换成盐度.....	(170)
第五章 现场盐度计	(182)
(一) 工作原理.....	(183)

(二)	相移振荡器的工作原理·····	(184)
(三)	温度补偿·····	(185)
(四)	测定盐度变换为测定频率时的灵敏度调节·····	(186)
(五)	线性校正·····	(190)
(六)	压力补偿·····	(206)
(七)	应用·····	(210)
第六章	几种国外现场测量盐度仪器的分析·····	(211)
(一)	9050型多要素剖面仪测量盐度部分···	(211)
(二)	513D多要素剖面仪测量盐度部分···	(229)
(三)	M-3型磁录式STD测量盐度部分····	(246)
(四)	MARK-Ⅱ CTD系统·····	(263)
第七章	调试, 定标, 动态误差修正·····	(271)
(一)	一般性调试·····	(271)
(二)	温度稳定性调试·····	(272)
(三)	模拟温度补偿调试·····	(273)
(四)	模拟压力补偿调试·····	(274)
(五)	实验室定标·····	(275)
(六)	现场校准·····	(277)
(七)	动态误差修正·····	(280)
附 表 ·····		(288)
参考文献 ·····		(331)

第一章 海水盐度测量方法的概述

海水是一种复杂的混合溶液，在海水中已经发现的元素有80余种，其中氯和钠含量最多，其次就是硫酸盐、镁、钙、钾、硫酸氢盐、溴、锶等。主要成分见表1.1。

表 1.1

成 分	盐度为35的海水中的浓度($\times 10^{-3}$)	成 分	盐度为35的海水中的浓度($\times 10^{-3}$)
Cl^-	19.344	K^+	0.395
Na^+	10.773	HCO_3^-	0.142
SO_4^{2-}	2.712	Br^-	0.0374
Mg^{2+}	1.294	Sr^{2+}	0.0079
Ca^{2+}	0.412		

我们所说的海水“盐度”，最初定义为海水中溶解物质的质量与海水质量的比。由于海水的盐度是研究海水性质的一个重要参数，也是研究海水中许多物理过程的一个重要指标。海洋中产生的许多物理现象，都与盐度分布和变化规律紧密相关，因此百多年来，人们总是想方设法精确地测定海水盐度。但海水盐度这个特征参数具有一些特殊问题，对它的测定方法先后有几次演变。

最早测定盐度是按上述盐度定义直接测定盐度，实践证

明，直接测定盐度无论用化学分析法还是蒸发结晶称量法都难以得到精确的结果，而且操作方法又慢又复杂。所以在常规盐度测定工作中不能应用直接测定盐度法，因而引出了间接测定盐度法。

(一) 用氯度滴定法测定盐度

这是一种以海水主要组成成分恒比关系为理论基础的间接测定盐度的方法。

1819年马塞特 (Marcet) 测定了从不同海域中采集的海水样品，用蒸发干燥称量法测定海水样品总含盐量，首次提出了世界各地海水组成恒定性规律。1884年迪特默 (Dittmar) 对采集世界不同海域的海水样品也进行了分析，其结果进一步肯定了海水组成的恒定性。

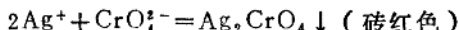
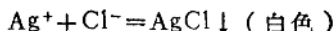
1902年克纽森 (M. Knudsen) 领导的小组，根据波罗的海和北海附近水域九个海水样品，精确测定其氯度和盐度。根据测量结果，他们给出的盐度定义为：一千克海水中，当碳酸盐全部转化为氧化物，溴和碘被当量氯所置换，并且所有有机物均已完全氧化后所含全部固体物质的总克数，以 $S\%$ 表示。氯度定义为：一千克海水，将溴、碘以氯置换后，其所含氯的总克数（指在真空中的重量），以 $Cl\%$ 表示。并给出经验公式

$$S\% = 0.030 + 1.8050 \times Cl\% \quad (1.1)$$

这个关系式表明海水中氯度与盐度值是线性关系。以上所述表明，在当时人们认为海水主要组成成分之间存在着恒比关系，并选定海水含量最多的氯元素作为直接测定量。再由公式 (1.1) 计算盐度。值得指出的是这个方程式只是根据

九个水样得到的，因此有一定的局限性，但在当时，有这统一的氯度概念及统一的计算公式，对实际工作却很有意义。于是氯度滴定法很快在各国推广使用。随着世界上的公认，它便成了海洋调查中盐度测定的标准方法。这种方法一直延用了65年之久。

氯度滴定的原理是在含有 Cl^- 的溶液中，以 K_2CrO_4 作指示剂，用 AgNO_3 溶液滴定 Cl^- ，这种直接滴定的方法通常称为氯度滴定法。该方法测定 Cl^- 是根据分步沉淀的原理。 AgCl 沉淀的溶解度(1.4×10^{-5})小于 Ag_2CrO_4 沉淀的溶解度(6.5×10^{-5})， AgCl 开始沉淀需要的 Ag^+ 浓度比 Ag_2CrO_4 开始沉淀所需的 Ag^+ 浓度小，所以当滴加 AgNO_3 溶液时，首先析出 AgCl 沉淀，然后才是 Ag_2CrO_4 沉淀，这种先后沉淀的现象叫作分步沉淀。其反应式如下：



滴定的关键在于：当 Cl^- 沉淀完毕后，稍微过量的 Ag^+ 与 K_2CrO_4 生成 Ag_2CrO_4 沉淀，变色及时、明显，这样方能正确指示出滴定终点。

上面只写溶液中 Cl^- 离子的反应过程。实际海水氯度测量中，其海水中的溴、碘也发生同样的反应，所以前面氯度定义中就提到了溴、碘以氯置换后，其含氯的总克数。

用这种方法，只要操作人员技术熟练，在陆上实验室内测定时精密度可达 $\pm 0.003\text{Cl}^-\%$ ，精确度可达 $\pm 0.01\text{Cl}^-\%$ 。

测定海水氯度另一种更精密的办法是电位滴定法。该方法适用于陆上实验室用来标定标准海水的氯度值和进行基础研究工作。它与上述化学滴定法不同处只在于终点指示用电位法。海曼(Herman)法(1951)是该方法的代表，其精

确度可达0.001Cl-%。电位滴定的简单原理是这样的：在滴定过程中，被滴定溶液中离子的浓度随着试剂的加入而变化。如果在溶液中加入一个与该离子可逆的指示电极，与另一参比电极组成电池，则由电池电动势的测定，就可以知道离子的浓度变化，而决定滴定的当量点。这种方法就称为电位滴定。

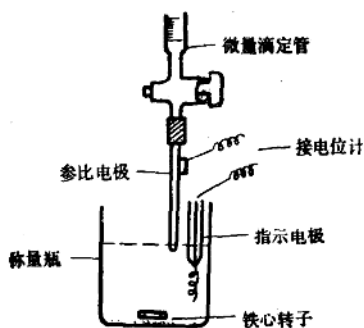
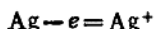


图 1.1 电位滴定示意图

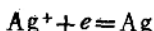
图1.1为电位滴定示意图。银电极为参比电极，银丝电极为指示电极。当银丝电极插入海水中时，在电极与溶液界面就产生电位差，这个电位的大小与电极表面 Ag^+ 的浓度存在着一种简单的关系，它符合于奈恩斯特（Nernst）方程式：



$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (1.2)$$

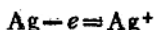
式中 E 为银丝与溶液之间电位差； R 为气体常数； T 为绝对温度， $F=96500\text{C}$ ， a_{Ag^+} 为 Ag^+ 活度。

参比电极（银丝或镀银铂丝）



$$E_2 = E^\circ_{\text{Ag}^+} + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+]_2$$

指示电极



$$E_1 = E_{Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+]_1$$

电池电动势

$$E \cdot M \cdot F = E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ag^+]_2}{[Ag^+]_1} \quad (1.3)$$

$[Ag^+]_2$ 为硝酸银溶液的浓度，它是始终不变的。 $[Ag^+]_1$ 为海水中银离子浓度，

在滴定过程中它随海水中氯离子的减少而增加，因此滴定过程中电池电动势的变化，正好反映出海水中氯离子与银离子浓度的变化，在等当点前氯离子浓度产生突

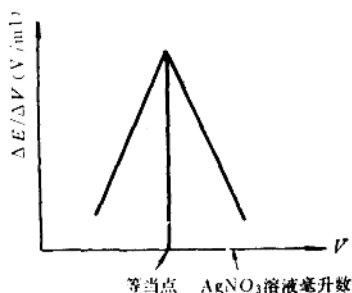


图 1.2 $\Delta E/\Delta V - V$ 曲线

变，银离子浓度也产生突变。电池电动势变化也最大。所绘制的 $\Delta E/\Delta V - V$ 的曲线图 1.2，它的最高点就是等当点。

(二) 用电导率法测定盐度

这是基于海水的导电这一物理特性的一种间接测定盐度的方法。

随着化学分析技术的提高，大量深层水样分析结果表明，海水中某些主要组分的含量，随地理位置不同而有差

异，既是同一位置不同深度和不同时间也有所变化，特别是在盐度低于30的海域，海水组分已不符合恒比关系。根据卡里特（Carritt）和卡彭特（Carpenter）（1959）的估计，由此产生的盐度误差最大可达0.04。另外氯度滴定技术还容易产生操作误差，尤其在船上操作。国际比测结果表明这种方法的可靠度不超过 $\pm 0.03 \text{Cl}^- \text{‰}$ 。还有，氯度滴定速度慢，也不适应现场测量。这些都说明氯度滴定法存在着很多缺陷。为了克服这一缺陷，人们又探求了其他测定方法。经过大量实践，电导率法显示了较大的优越性。这是因为电导率测量技术有了新的突破，可以精确地测定相对电导率。考克斯（Cox）等人又发现密度与由相对电导率测定计算出的盐度之间的关系，要比密度与由氯度测定计算的盐度之间的关系更有规律性。根据精密测定发现，从测定海水电导率计算密度比氯度滴定计算密度几乎高一个数量级，而盐度观测在很大程度上是为了计算密度。实践证明，用电导率法测定盐度比用氯度测定精确度高；电导率法测定盐度可以实现现场测量；电导率法在操作上也比氯度滴定法简便，人为误差更小。正是由于电导率法具有这些优越性，许多海洋工作者开始对海水氯度、海水电导率以及盐度和密度之间的关系进行了深入的综合研究。考克斯等人提出了新的盐度——氯度关系式和盐度-电导比关系式：

$$S\text{‰} = 1.80655 \text{Cl}^- \text{‰} \quad (1.4)$$

$$S\text{‰} = \sum_{i=0}^5 \alpha_i R_{16}^i \quad (1.5)$$

式中

$$\alpha_0 = -0.08996$$

$$\alpha_1 = 28.29729$$

$$a_2 = 12.80832$$

$$a_3 = -10.67869$$

$$a_4 = 5.98624$$

$$a_5 = -1.32311$$

R_{15} 是 15°C 时, 海水水样电导率与盐度为 35‰ 标准海水电导率的比值。

1966 年 UNESCO (联合国科教文组织) 和 NIO (英国国立海洋研究所) 联合公布了《国际海洋学常用表》。该表是按公式 (1.4) (1.5) 进行计算得出的。在实际工作中就是根据测定的 R_t , 通过查《国际海洋学常用表》而得到盐度。

在建立 $S\text{‰} = f(R_{15})$ 关系式时, 其样品的盐度仍是由氯度确定的, 其样品的 R_{15} 是由电导率比仪确定的。所以式 (1.5) 盐度和海水电导率比的关系是靠氯度作为纽带联系的。随着电导盐度仪的广泛使用, 海洋工作者在大量的实验室研究工作和现场海水电导率、温度、深度调查资料的整理过程中, 很快发现了盐度测定工作中有两个急待解决的问题。一是当海水离子比变化时, 式 (1.4) 和式 (1.5) 就会出现混乱。也就是说同样氯度值的不同地区的水样, 因离子比不恒比, 其水样的电导率比就不同。二是 1966 年发表的《国际海洋学常用表》使用的温度下限是 10°C , 但在现场海水电导率、温度、深度测定时, 经常遇到 10°C 以下的温度。为了解决这些问题, JPOTS (海洋学常用表和标准专家联合小组) 历经了近二十年的深入研究和广泛讨论, 终于在 1978 年提出了实用盐度标准 (即 78 新盐标): 海水样品的实用盐度 (符号为 S) 是根据电导率比值 K_{15} 确定的, 而 K_{15} 是海水样品在温度为 15°C , 压力为一个标准大气压下的电导率与质量的比为 32.4356×10^{-3} 的 KCl 溶液在相同的温度

和压力下的电导率的比值。根据定义，当 K_{15} 值正好等于1时，实用盐度恰好等于35。（按实用盐标规定省去‰符号）

实用盐度可根据比值 K_{15} ，由下述方程式确定

$$S = \sum_{i=0}^5 a_i K_{15}^{i/2} \quad (1.6)$$

式中

$$a_0 = 0.0080$$

$$a_1 = -0.1692$$

$$a_2 = 25.3851$$

$$a_3 = 14.0941$$

$$a_4 = -7.0261$$

$$a_5 = 2.7081$$

方程式(1.6)，在实用盐度 $S=2-42$ 的范围内适用。

在实际测量中，其温度不在 15°C 时，其实用盐度修正公式为

$$\Delta S = \frac{t-15}{1+K(t-15)} \left(\sum_{i=0}^5 b_i R_t^{i/2} \right) \quad (1.7)$$

式中

$$K = 0.0162$$

$$b_0 = 0.0005$$

$$b_1 = -0.0056$$

$$b_2 = -0.0066$$

$$b_3 = -0.0375$$

$$b_4 = 0.0636$$

$$b_5 = -0.0144$$

（方程式的适用范围 $-2-+35^{\circ}\text{C}$ ）

则实用盐度

$$S = S_{\text{未修正}} + \Delta S \quad (1.8)$$

盐度最初定义为：海水中溶解物质的质量与海水质量的比。这样定义的盐度为绝对盐度，用符号 S_A 表示。1978年定义的盐度为实用盐度，两者概念是有严格区别的。实用盐度完全是为了实际应用而提出来的，它摆脱了与氯度关系，只存在盐度-电导率的关系，彻底实现电导率法测盐。当然海水氯度可以作为独立的参数存在。

在现场测定盐度时，1978年实用盐标也给出了一套方程，这在后面详细叙述。

关于电导率测定的具体技术将在以后各章详细讨论。

（三）盐度的其他测定方法

上面叙述了测定盐度的主要方法。根据新盐标的定义，在海洋调查中，今后测定盐度的方法应是电导率测定法。但在有些场合（如精确度要求不高，或电导率测定法不便使用等），除电导率测定法外，还有一些其他测定盐度的方法。如光学测定盐度法、比重测定盐度法、声学测定盐度法以及氯度滴定法，今后仍将作为测定盐度的方法被使用。下面简要地讨论光学、比重、声学等间接测定盐度的方法。

1. 用光学测定法测盐度

这种方法是利用光的折射原理测定海水盐度。海水折射率对于不同盐度和不同温度时的值如表1.2⁽¹⁾（表中数据是根据 $\lambda=5893\text{\AA}$ 作出的）和图1.3所示。

还有以折射率差值形式表示海水折射率和海水盐度的关系，即1967年拉斯伯（Rusby）发表的折射率差值和盐度的关系式

表 1.2

$t(^{\circ}\text{C})$ S	5	10	15	20	25
10	1.33585	1.33565	1.33530	1.33485	1.33435
20	1.33780	1.33750	1.33715	1.33670	1.33620
30	1.33966	1.33935	1.33898	1.33851	1.33798
35	1.34061	1.34030	1.33990	1.33940	1.33886
39	1.34139	1.34105	1.34062	1.34012	1.33958

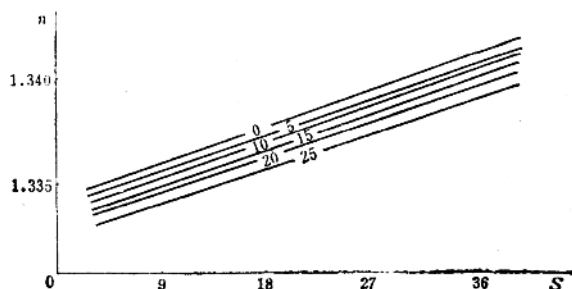


图 1.5 不同温度盐度的海水折射率

$$\begin{aligned}
 S = & 35.00 + 5.3302 \times 10^3 \Delta n + 2.274 \times 10^5 \Delta n^2 \\
 & + 3.9 \times 10^6 \Delta n^3 + 10.59 \Delta n (t - 20) \\
 & + 2.5 \times 10^3 \Delta n^2 (t - 20) \quad (1.9)
 \end{aligned}$$

式中 S 为盐度; t 为温度 ($^{\circ}\text{C}$); $\Delta n = n_{\text{样品}} - n_{35}$; 光的波长 $\lambda = 5462.27 \text{ \AA}$ 。公式的使用范围: