

一种改进的膜盐度计

陈国华 王立红 张力军 关庆利

(青岛海洋大学, 266003)

收稿日期 1991年8月28日

关键词 膜盐度计, 盐度测量, 微型计算机

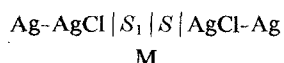
提要 叙述了一种可用于现场及实验室使用的新的浸入式电池膜盐度计的设计与结构。该膜盐度计传感器由下列电化学电池组成： $\text{Ag}|\text{AgCl}|S_1|S_2|\text{AgCl}|\text{Ag}$ ，用此传感器与微机或 pH/离子计配合组成了膜盐度计。该仪器可用于近岸河口地区表层海水盐度监测并用于有潮河口底栖动物生态现场研究。仪器现场条件使用准确度约为盐度测量值 1%。同时能用于 Cl^- 及其他离子的现场监测。

Wilson 等人已设计了一种流通式膜盐度计，其结构简单、造价低廉、使用方便，不受水体悬浮物质的干扰，精度约为测量值的 1%，既可用于实验室使用，也可用于现场测量^[1]。由于精度低，这类盐度计只用于精度要求不高的河口港湾区调查，有文献报道已用于有潮河口的底层动物区的生态调查研究及间隙水的盐度测量^[2,3]。

文献中的膜盐度计分别用阳离子和阴离子交换膜隔开阳极区和阴极区，待测海水样品则放在两张膜中间区域^[1,4]。本文改进了此种结构，仅使用一种离子交换膜（阳膜或阴膜）。

1 结构与原理

膜浓差电池原理如下：



S_1 为已知盐度的内参考海水盐度， S 为待测海水盐度， M 为离子交换膜。该电池电动势公式可写为：

$$E = E^0 + \frac{2.303RCT}{F} \lg \frac{S_1}{S} \quad (1)$$

E^0 为不对称电势， C 为经验常数，其值与所用膜的特性有关。(1)式可写为：

$$\Delta E = \frac{2.303CRT}{F} \lg \frac{S_1}{S} \quad (2)$$

可见 ΔE 与 $\lg S$ 有线性关系，已知 ΔE 与 $\lg S$ 的经验关系后，可通过实验测定 ΔE 求 S 。

如果在恒温条件下，可用两个已知盐度值 S' 和 S'' 的参考海水，分别测得电势为 E' 和 E'' ，代入(1)式相应为：

$$E' = E^0 + \frac{2.303CRT}{F} \lg \frac{S_1}{S'} \quad (3)$$

$$E'' = E^0 + \frac{2.303CRT}{F} \lg \frac{S_1}{S''} \quad (4)$$

由(1)、(3)和(4)式联立消去 C 、 T 和 E^0 后可得：

$$\lg S = \frac{E' - E}{E'' - E'} \lg \frac{S'}{S''} + \lg S' \quad (5)$$

根据(5)式，已知 S' 、 S'' 、 E' 、 E'' 和 E ，可求得 S 。用中山大学电子厂生产的 821 型 pH/离子计 mV 档测定电动势，也可用 TP-801 单板机配合 T1-

4501B型4 $\frac{1}{2}$ 位数字面板表(量程0~1.9999V,精度0.025,分辨率100 μ V,有BCD码输出),可以根据(5)式直接显示所测盐度。根据单膜浓差电池原理设计的盐度探头结构如图1。

2 结果与讨论

2.1 原理性试验结果

根据单膜浓差电池公式(2),在一定的参考海水盐度 S_1 条件下,用一系列已知盐度的待测海水试验,结果如表1。

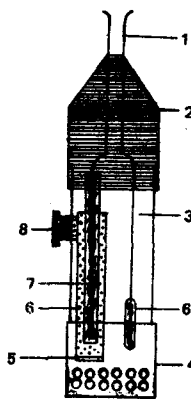


图1 盐度探头结构

Fig. 1 Diagram of constituent of membrane salinity sensor

1. 导线; 2. 帽, 内注密封胶; 3. 有机玻璃或尼龙圆柱体 φ 20mm; 4. 保护罩; 5. 离子交换膜; 6. Ag-AgCl 电极; 7. 内参考海水; 8. 橡皮塞

以 ΔE 对 $\lg S$ 数据组进行统计处理得直线

表1 单膜盐度探头原理性试验结果

Tab. 1 The results of principle test with single membrane salinity sensor

$\Delta E(V)$	0.008 0	-0.007 4	-0.017 9	-0.030 2	-0.043 5	-0.087 8	-0.001 1
盐度 S	39.393	26.200	19.990	14.482	10.541	2.938	31.913
$\lg S$	1.595 4	1.418 3	1.300 8	1.161 8	1.022 88	0.468 05	1.504 0

表2 膜盐度探头测量结果(mV)

Tab. 2 The precision of mV determination with a membrane salinity sensor

海水样名	序号								平均值
	1	2	3	4	5	6	7	8	
$S=3.381$	-69.6	-69.6	-69.6	-69.6	-69.5	-69.6	-69.5	-69.6	-69.6 ± 0.06
$S=9.764$	-28.9	-28.8	-28.8	-28.8	-28.8	-28.8	-28.7	-28.7	-28.8 ± 0.06
$S=33.830$	15.6	15.5	15.5	15.6	15.6	15.5	15.5	15.5	15.5 ± 0.05

相关系数 $r=0.999 5$,已知温度由直线斜率可求常数 C 。

2.2 探头测量精密性与灵敏度试验

探头测量灵敏度决定于所用的数字电压表灵敏度,本装置精度为 $\pm 0.1mV$,表2为探头对3个不同盐度的海水样品多次取水测量的mV值。多次测量均偏差 $\pm 0.06mV$,约相当盐度值 ± 0.1 。

2.3 多个探头测量一致性试验

表3为4个探头分别对6个水样进行测量,根据(2)式计算的盐度值,可见最大均方偏差为 ± 0.1 (盐度值)。所以此种探头测量有很好的—致性。试验时各探头的内参考海水均相同。

2.4 用821型数字显示pH/离子计与膜盐度探头联接准确度试验

表4结果表明,用3个探头分别测定,最大绝对偏差为0.82,平均绝对偏差最大为0.26,该法准确度决定于水样温度是否一致,参考海水是否选择在合适范围等因素。

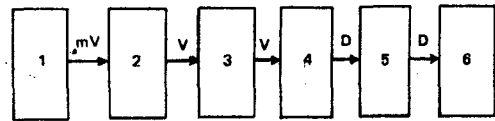


图2 带单板机的装置方框图

Fig. 2 Block diagram of constituent of apparatus with single plate microcomputer

1. 盐度探头; 2. 放大器; 3. 滤波器; 4. A/D 转换; 5. 接口; 6. 单板机显示贮存和打印

表 3 4 个膜盐度探头一致性试验结果(盐度值)

Tab. 3 The result of identical test with four membrane salinity sensors

探头号	水样号					
	1	2	3	4	5	6
A	3.2	8.4	18.1	21.7	27.3	33.6
B	3.2	8.4	18.0	21.6	27.3	33.9
C	3.0	8.4	18.2	21.8	27.3	33.8
D	3.2	8.3	18.2	21.6	27.3	33.7
均方偏差	±0.09	±0.04	±0.08	±0.08	0	±0.1

表 4 821 数字显示 pH/离子计与单膜盐度探头联结测试结果

Tab. 4 The results of salinity determination based on a 821 type of digital pH/ion meter with a single membrane salinity sensor

样品号	盐度计 测盐度值	A 号探头测值			C 号探头测值			D 号探头测值		
		mV	盐度值	绝对偏差	mV	盐度值	绝对偏差	mV	盐度值	绝对偏差
1	4.505	69.6	3.90	-0.2	-66.4	3.75	-0.3	-61.4	3.91	-0.1
2	5.668	59.6	5.48	-0.2	-52.8	5.43	-0.2	-48.8	5.49	-0.2
3*	9.868	35.0	9.87	0	-30.8	9.87	0	-27.0	9.87	0
4	10.894	30.8	11.1	0.2	-26.2	11.2	0.3	-23.0	11.0	0.1
5	19.586	9.1	19.8	0.2	-5.0	19.9	0.3	-1.3	19.7	0.1
6	25.052	0.1	25.2	0.2	3.9	25.3	0.3	8.0	25.3	0.3
7	30.696	-7.35	30.8	0.1	11.2	30.9	0.2	15.2	30.7	0
8	33.837	-10.9	33.8	0	14.6	33.8	0	18.8	33.8	0
9*	34.740	-11.83	4.7	0	15.5	34.7	0	19.8	34.7	0
10	34.101	-11.3	34.2	0.1	14.8	34.0	-0.1	19.3	34.3	0.2
11	38.008	-15.1	37.9	-0.1	18.4	37.5	-0.5	23.1	38.0	0
12	39.066	-16.3	39.1	0	19.5	38.7	-0.4	24.2	39.1	0.1
13	41.920	-18.7	41.7	-0.2	21.8	41.1	-0.8	26.6	41.7	-0.2
平均	/	/	/	0.1	/	/	0.3	/	/	0.1

* 分别为 S' 和 S'' 参考标准值。

表 5 对混浊水样盐度测量结果

Tab. 5 The results of salinity determination for the turbid samples

样品号	盐度计 测盐度值	A 号探头测值			盐度计 测盐度值	B 号探头测值			盐度计 测盐度值	C 号探头测值		
		mV	盐度值	绝对偏差		mV	盐度值	绝对偏差		mV	盐度值	绝对偏差
1	4.541	67.1	4.35	-0.1	4.050	-74.0	3.76	-0.3	4.541	-74.3	4.30	-0.2
2	5.040	63.8	4.76	-0.2	5.668	-60.0	5.46	-0.2	9.764*	-4.1	9.76	0
3	5.910	56.7	5.76	-0.2	9.868*	-37.7	9.87	0	18.854	-19.7	18.9	0.1
4	9.868*	36.7	9.87	0	10.894	-33.5	11.0	0.1	33.860*	1.7	33.86	0
5	18.854	12.5	19.0	0.2	19.586	-11.5	19.8	0.2	34.101	2.3	34.4	0.3
6	27.327	-1.2	27.4	0.1	25.052	-2.5	25.1	0.1	38.008	6.1	38.2	0.2
7*	29.457	-4.0	29.5	0	30.696	4.9	30.6	-0.1	41.920	9.4	41.7	-0.2
8	33.860*	-9.1	33.9	0	33.837*	8.7	33.8	0	/	/	/	/
9	38.008	-13.3	37.9	-0.1	34.740	9.3	34.4	-0.3	/	/	/	/
10	39.066	-14.4	39.0	-0.1	38.008	12.8	37.7	-0.3	/	/	/	/
11	/	/	/	/	41.920	16.3	41.4	-0.5	/	/	/	/
平均	/	/	/	0.1	/	/	/	0.2	/	/	/	0.1

* 为参考海水, 分别为 S' 和 S''。

2.5 浑浊水样盐度的测定结果

我们在多个不同盐度海水样品中加入一些取自胶州湾海底晒干的底泥,经搅拌使水样混浊,然后分别用3个探头测量,用821型pH/离子计,显示mV值。水样盐度用盐度计(精度±0.003)测量,其值为标准值,结果见表5。最大绝对偏差为0.52,平均绝对偏差最大值为0.19。结果表明,对测量混浊水样盐度有较高的精度。

2.6 探头与TP801单板机联机,直接显示盐度值

仪器方框图如图2。置于被测水样中的盐度

探头输出mV级模拟量,经放大器放大和滤波后,将其放大的模拟量送入A/D转换器(12位)。转换后输出数字量送并行接口,由计算机程序控制取数并将数据处理,最后显示结果,或者由探头向TI-4501B型数字面板表输入mV值,再由数字面板表的BCD码输出至TP801单板机并行接口,由计算机程序控制取数、计算,最后显示结果,也可打印输出结果。表6为用后一种方法的测试结果。用3个探头联机测试,在盐度5~35范围内,最大绝对偏差为0.24,平均绝对偏差最大值为0.086。精度比表4提高。

表6 单板机与单膜盐度探头联结测量盐度的结果

Tab. 6 The results of salinity determination based on a single plate microcomputer with a single membrane salinity sensor

样品号	盐度计 测盐度值	微机A探头 测盐度值	绝对偏差	盐度计 测盐度值	微机B探头 测盐度值	绝对偏差	盐度计 测盐度值	微机C探头 测盐度值	绝对偏差
1	6.021	6.004	-0.017	5.144	4.957	-0.187	8.914	9.001	0.087
2	6.857	6.844	-0.013	6.987	6.979	-0.008	9.491	9.512	0.021
3	8.508	8.503	-0.005	8.914	8.857	-0.057	10.517	10.332	-0.185
4	10.557	10.472	-0.085	10.517	10.465	-0.052	27.261	27.280	0.019
5	29.381	29.381	0	27.261	27.282	0.021	29.661	29.699	0.038
6	31.978	32.057	0.079	29.661	29.422	-0.239	32.562	32.448	-0.114
7	34.532	34.453	-0.079	32.562	32.639	0.074	34.876	35.026	0.150
8	/	/	/	34.276	34.266	-0.010	35.038	35.111	0.073
平均	/	/	0.040	/	/	0.081	/	/	0.086

盐度探头中Ag-AgCl电极是用纯银丝先镀银,然后电解氯化制备,也可用Ag₂O还原热分解法制备银然后电解氯化制成Ag-AgCl电极。经试验,前法制得Ag-AgCl电极寿命平均1~3个月,而后者可使用6~8个月,但前者制备方法简单,后者制法较复杂。

由膜电池原理可知Ag-AgCl电极实际响应的是氯离子(卤离子),由氯离子浓度转换为海水盐度,其准确性受海水离子组成影响,1978年实用盐标已规定氯度与盐度成为互相独立的参数,由于该法精度比一般盐度计低得多,因此如果海水组成变化不显著,引起的误差可忽略,但在使用时应注意使参考水样与待测水样的离子

组成相似,否则会引入较大的测量误差。

该法严格地说只适用于准确测量氯离子浓度,用已知氯离子浓度(活度)的标准溶液校准仪器,并在恒温条件下操作,可达到很高的准确度。离子选择电极若换用其他离子选择电极,可用于相应离子的现场测量。

参考文献

- [1] Gieskes, J. M., 1968. *Kiel Meeresforsch* 24:18-26.
- [2] Gieskes, J. M., and K. Grasshoff, 1969. *Kiel Meeresforsch* 25:105-132.
- [3] Mangelsdorf, P. C. JR., 1967. *Estuaries* (G. H. Lauff ed.) *Am. Ass. Advan. Sci.* 83:71-74.
- [4] Willson, T. R. S., 1971. *Limnol Oceanogr.* 6(3):581-586.

AN IMPROVED MEMBRANE SALINOMETER

Chen Guohua, Wang Lihong, Zhang Lijun, Guan Qingli

(Ocean University of Qindao, 266003)

Received: Aug. 28, 1991

Key Words: Membrane salinometer, Determination of salinity, Microcomputer

Abstract

The design and construction of a new immerse-cell membrane salinometer suitable for field and laboratory use are described. The membrane salinometer has been consisted with this sensor cell and microcomputer or a pH/ion meter. It can be applied to the monitoring of surface salinity in the nearshore and estuarine areas and to ecological studies on the bottom fauna of a tidal estuary *in situ*. Its main advantages are convenience, simplicity, low cost, and immunity to interference by suspended material. Accuracy of measurement is about 1% of the salinity value under field conditions. Its accuracy of measurement can be raised, provided that a thermostat can be used to prevent a temperature difference across the membranes. The instrument can be also used as a continuous monitor of content of Cl^- ion without modification. At the same time, the instrument can be modified to apply to continuous monitoring for S^{2-} ions etc. *in situ*.