

中国标准海水电导盐度的标定*

陈国华

(山东海洋学院化学系)

1969年电导盐度定义确立以后^[7,12,15],电导测盐法迅速普遍地替代了氯度滴定法,成为日常最广泛的测定海水盐度的方法。氯度与盐度(或相对电导率)已成为两种独立的海洋参数,而国际标准海水为各国海洋工作者提供海水氯度滴定及盐度测定的标准^[6,12]。Park, K. (1964)^[10], Poisson, A.^[12], Millero 等人(1977)^[8]和 Culkin, F. (1978)^[13]分别对国际标准海水的氯度盐度和电导盐度作了比测研究。

中国标准海水作为我国海洋工作者测定海水盐度的标准已有十多年的历史了。以往其安瓿标签只标记用电位滴定法测定的氯度值^[1],随着电导测盐法在我国普及,迫切需要中国标准海水标记氯度值的同时也标记电导盐度值,为我国电导测盐法提供盐度的副标准。本文叙述了对中国标准海水电导盐度的标定方法,以及对其电导盐度与氯度盐度比测结果。

一、实验方法

中国标准海水的电导盐度是以国际标准海水的盐度为标准,用GHD-1型实验室精密电导盐度计¹⁾及HD-2型实验室海水电导盐度计测定的^[2]。前一仪器所用电导池已改用与后一仪器一样的U形管式电导池,测定时,标准海水安瓿与电导池管用一段乳胶管直接联结,然后通过一个小型水泵将海水注入或排出电导池。盐度计在测定过程中经常用国际标准海水校准仪器定位,确保进行可靠的测量。由盐度计测得海水的电导比(R_c),查国际海洋学表求得其盐度值^[9]。这两种盐度计测定盐度精度,以均方偏差表示均优于 $\pm 0.0015\text{‰}$ 。

中国标准海水的氯度用电位滴定法测定^[1]。由氯度值计算“氯度盐度”或由“电导盐度”计算间接氯度^[7]均利用盐度公式: $S\text{‰} = 1.80655\text{Cl}\text{‰}$ 。

二、数据结果

表1为我院化学系组织的一次中国标准海水电导盐度与氯度盐度比测试验结果,其中电导盐度用GHD-1型盐度计测定。被抽查的三个批号中国标准海水是任意选定的,每批按上、中、下层取样,分别用电导盐度计及电位滴定法进行测定,两个方法测定时用相

* 参加本文电位滴定法测定氯度的还有崔仙舟、王庆璋、刘敏光、李鸿瑞、伯玉、刘洪熙同志;化学系领导在工作过程中给予大力支持;生物系方宗熙教授,戴继勋等同志给予了热情帮助,特此表示深切感谢。

本刊编辑部收到稿件日期:1978年11月2日。

1) 陈国华,吴葆仁,1976。GHD-1型实验室精密电导盐度计(内部资料)。

表 1 中国标准海水电导盐度与氯度盐度比测结果

中国标准 海水批号	取样 分层	电位滴定法测定结果				电导盐度计测定结果						两种测定结 果绝对偏差	
		取水测 定次数	平均偏差 Cl‰	氯度 Cl‰	平均结果 氯度 Cl‰	取水测 定次数	平均偏差 Cl‰	电导盐度 S‰	由电导盐度 算出氯度 Cl‰	电导盐度 S‰	间接氯度 Cl‰	Cl‰	S‰
C ₁ 1976年6月	上层	4	0.3×10^{-3}	17.897 ₇		3	0	32.329	17.895 ₄				
	中层	6	0.4×10^{-3}	17.896 ₆	17.896 ₆	3	0.5×10^{-3}	32.330	17.896 ₀	32.329	17.895 ₅	-0.001	-0.002
	下层	6	0.7×10^{-3}	17.896 ₆		2	0.2×10^{-3}	32.329	17.895 ₄				
C ₈ 1976年6月	上层	6	1.6×10^{-3}	17.866 ₁		3	0.3×10^{-3}	32.276	17.866 ₁				
	中层	6	1.0×10^{-3}	17.866 ₆	17.866 ₆	3	0.3×10^{-3}	32.276	17.866 ₁	32.276	17.865 ₅	0.000	0.000
	下层	6	1.0×10^{-3}	17.867 ₀		2	0.3×10^{-3}	32.275	17.865 ₅				
C ₁₃ 1976年6月	上层	5	1.3×10^{-3}	18.478 ₉		3	0.3×10^{-3}	33.381	18.477 ₈				
	中层	5	1.1×10^{-3}	18.479 ₇	18.478 ₆	2	0.4×10^{-3}	33.381	18.477 ₈	33.381	18.477 ₈	-0.001	-0.001
	下层	6	0.8×10^{-3}	18.477 ₇		2	0.5×10^{-3}	33.381	18.477 ₈	33.381	18.477 ₈		

同的国际标准海水作标准。电位滴定法测定氯度的平均偏差为 $0.8 \times 10^{-3} \text{Cl}\%$, 最大偏差为 $1.6 \times 10^{-3} \text{Cl}\%$, 电导盐度测定平均偏差为 $0.3 \times 10^{-3} \text{Cl}\%$, 最大偏差为 $0.5 \times 10^{-3} \text{Cl}\%$ 。两者结果若以氯度单位表示, 其绝对偏差全部在 $\pm 0.002 \text{Cl}\%$ 以内¹⁾。

表 2 中国标准海水储存时间与盐度、氯度变化

批号	由电位滴定法测得的标签氯度值 $\text{Cl}\%$	储存情况	1976年6月重新用电位滴定法分析结果		1976年6月用电导盐度计分析结果		
			氯度 $\text{Cl}\%$	与标签值的偏差 $\text{Cl}\%$	间接测得氯度值 $\text{Cl}\%$	与标签值的偏差 $\text{Cl}\%$	与重新用电位滴定法分析结果的偏差 $\text{Cl}\%$
S_1 1976年	17.840	水样未储存, 安瓿封口后即分析	—	—	17.842	+0.002	—
S_2 1976年	18.277	水样未储存, 安瓿封口后即分析	—	—	18.278	+0.001	—
B_{48} 1975年	18.897	水样预先储存, 安瓿封口后储存8个月	18.895	-0.002	18.895	-0.002	0.000
A_{57} 1963年	17.675	水样预先储存, 安瓿封口后储存13年	17.673	-0.002	17.673	-0.002	0.000
A_{59} 1964年	17.493	水样预先储存, 安瓿封口后储存12年	17.493	0.000	17.494	+0.001	0.001

在这次比测试验中, 也抽验了部分过去出品的中国标准海水, 表 2 列举了分析结果。 S_1 与 S_2 是 1975 年冬天从黄海北部两个站位取回的水样, 没有经高温储存, 只经过滤灭菌后密封在安瓿中分别用两个方法分析结果, B_{48} 、 A_{57} 、 A_{59} 这三个批号的标准海水已分别储存了不同时间, 安瓿内海水中未发现漂浮物或沉淀。表中的数据说明无论“新鲜”的海水 (S_1 和 S_2) 或经储存的海水, 两种方法分析结果或电位滴定法分析结果之间偏差都没有观

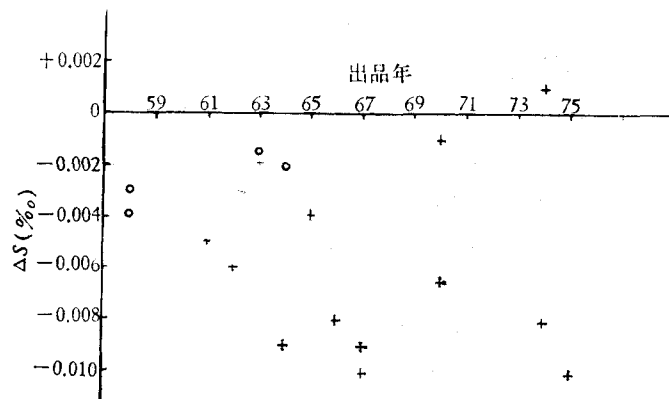


图 1 电导盐度与氯度盐度差值

○ 为国际标准海水

+ 为中国标准海水

横坐标表示标准海水出品时间

1) 孙秉一, 1964。中国标准海水鉴定会议在青岛举行(内部资料)。

察到明显的变化。表 2 中电导盐度的测定及重新用电位滴定法分析氯度也应用了相同批号的国际标准海水为测定标准。

我们用 HD-2 型海水电导盐度计,以国际标准海水 P₇₉(1977年 9 月出品)作为电导盐度的标准,测定了一些批号的国际标准海水及中国标准海水的电导盐度,其结果如表 3,其电导盐度与氯度盐度差值如图 1 所示。

表 3 标准海水的电导盐度与氯度盐度(以 P₇₉ 为标准进行电导盐度的测定)

批号	标签氯度 (电位滴定法测定) Cl‰	氯度盐度 S‰	电导盐度 S‰	两种盐度差值 S‰	备注
中国 A ₃₈ 1961 年	18.073	32.650	32.645	-0.005	海水清晰
中国 A ₄₇ 1962 年	17.463	31.548	31.542	-0.006	海水清晰
中国 A ₅₄ 1963 年	18.495	33.412	33.410	-0.002	海水清晰
中国 A ₆₆ 1964 年	17.902	32.341	32.332	-0.009	海水清晰
中国 A ₆₈ 1965 年	17.989	32.498	32.494	-0.004	海水清晰
中国 A ₉₂ 1966 年	18.447	33.325	33.317	-0.008	海水清晰
中国 A ₈₉ 1967 年	18.000	32.518	32.508	-0.010	海水清晰
中国 A ₈₈ 1967 年	18.324	33.103	33.094	-0.009	海水清晰
中国 B ₁ 1970 年	18.358	33.165	33.164	-0.001	海水清晰
中国 B ₂ 1970 年	18.290	33.042	33.036	-0.006	海水清晰
中国 B ₃₇ 1974 年	17.771	32.104	32.105	+0.001	海水清晰
中国 B ₃₈ 1974 年	17.824	32.200	32.192	-0.008	海水清晰
中国 B ₄₆ 1975 年	17.772	32.106	32.096	-0.010	海水清晰
国际 P ₂₄ 1958 年	19.378	35.007	35.004	-0.003	海水清晰
国际 P ₂₈ 1958 年	19.374	35.000	34.996	-0.004	有很多的白色乳状物
国际 P ₁₀ 1963 年	19.375	35.002	35.001	-0.001	
国际 P ₄₁ 1964 年	19.373	34.998	34.996	-0.002	安瓿嘴上有少量红棕色的沉淀物

三、讨论和结语

根据国际海洋考察理事会水文委员会 (ICES) 在哥本哈根报告的国际比测结果表明^[4],电导测盐法比 Hermann 电位滴定法具有更好的精密度^[5]。对于那些与大洋海水组成差异不明显的海水来说,在一定的比测条件下,电导盐度与氯度盐度能比较好的吻合,从本文表 1 的结果也可得到类似的结论。已经清楚海水离子组成的差异将影响电导与氯度的关系^[11,12],从而使电导盐度与氯度盐度产生不同程度的偏差,而且这种偏差可能大于盐度计本身测定的精度。根据 1969 年电导盐度定义,国际标准海水的氯度及其相应的氯度盐度既作为氯度滴定的标准又作为电导盐度测定的标准。国际标准海水的水样取自北大西洋,但是不能保证每批标准海水水样的离子组成完全一致,因而对于国际标准海水其电导盐度与氯度盐度也不是完全吻合的。Park, K. (1964)^[10], Poisson, A.^[12], Millero 等人 (1977)^[6] 和 Culkin, F. (1978)^[13] 的研究表明,国际标准海水的电导盐度与氯度盐度的平均偏差约在 $\pm 0.002S‰$ 左右,然而最大偏差达到 $0.01S‰$ 。根据表 3 对 13 瓶中国标准海水及 4 瓶国际标准海水的测定结果表明:国际标准海水的两种盐度结果平均偏差为 $0.0025S‰$,与上述结果符合;而 13 瓶中国标准海水的两种盐度平均偏差为 $0.006S‰$,最大偏差为 $0.01S‰$,这与中国标准海水的氯度值比国际标准海水的氯度值有较大的额定误

差有关(中国标准海水氯度值的额定误差为 $\pm 0.002\text{Cl}\%$)。表 1 是对同一批号多瓶标准海水测定平均值比较,而表 3 是每批一瓶标准海水测定结果比较,表 3 中两种盐度测定时用作测定标准的标准海水也不相同,由于比测条件不同,因而表 3 结果中两种盐度值平均偏差比表 1 中的大。

从表 2 与表 3 中两种盐度的偏差与标准海水储存时间比较,没有找到明显的规律性,这与国际标准海水的情况类似。有的已储存多年的中国标准海水安瓿中,发现有白色乳状漂浮物,经镜检可看到正在繁殖的真菌孢子和其新陈代谢的产物,这些海水的 pH 值及两种盐度的偏差一般也没有发现令人注目的异常,但可以想像真菌的新陈代谢产物增加到一定数量以后必将影响盐度与氯度的测定结果。标准海水安瓿中的真菌孢子或藻类孢子是由于制备标准海水时过滤不完全和杀菌不严密造成的。要尽量避免使用这样的标准海水。

* * *

从 1978 年开始,中国标准海水的安瓿标签上标记按国际标准海水的氯度盐度为标准测定的电导盐度,为我国电导测盐法及常规的 Knudsen 滴定提供副标准。

根据前述作者对国际标准海水两种盐度的研究表明^[8,10,12,13],国际标准海水氯度盐度不能为电导盐度的测定提供真正可靠标准,最近经国际海洋学表及标准的联合小组(JPOTS)的努力已正式推荐了 1978 年实用盐度标度定义^[13,14],按照这一定义将能克服 1969 年电导盐度定义的不足。国际标准海水将按此新定义标记与实用盐度相应的相对电导率值和氯度值,中国标准海水不久也将根据这一新标准,测定并标记实用盐度和氯度值。

参 考 文 献

- [1] 中国标准海水厂, 1960. 中国标准海水的制备. 海洋与湖沼 3 (1): 29—35.
- [2] 陈国华、吴葆仁, 1979. 一种新的船用实验室海水电导盐度计. 海洋与湖沼 10 (2): 142—151.
- [3] Cox, R. A., Culkin, F. and J. P. Riley, 1967. The electrical cond/chlo. relationship in natural sea water. *Deep Sea Res.* 14(2): 203—220.
- [4] Cox, R. A. 1967. Salinity and chlorinity results, Copenhagen intercalibration trials. 1966 ICES Hydrography Committee C. M. 1967/C: 4.
- [5] Hermann, F. 1951. High accuracy potentiometric determination of the chlorinity of sea water. *Jour. Du. Cons.* 17(3): 223—230.
- [6] Hermann, F. and F. Culkin, 1978. The preparation and chlorinity calibration of standard seawater. *Deep-Sea Res.* 25(12): 1265—1270.
- [7] Lyman, John, 1969. Redefinition of salinity and chlorinity. *Limnol Oceanogr.* 14(6): 928—929.
- [8] Millero, F. J., P. Chetirkin and F. Culkin, 1977. The relative conductivity and density of standard seawaters. *Deep Sea Res.* 24(3): 315—323.
- [9] National Institute of Oceanography of Great Britian and Unesco, 1966. *Interational Oceanographic Tables*, 1, Paris.
- [10] Park, K. 1964. Reliability of standard sea water as a cond. standard. *Deep Sea Res.* 11(1): 85—87.
- [11] Riley, J. P. and G. Skirrow, 1975. *Chemical Oceanography*. Academic Press, London 1:370.
- [12] Unesco, 1976. First and second reports of the Joint Panel on the Equation of State of Seawater, *Tech. Pap. Mar. Sci.* 24, Append. I and II.
- [13] ———, 1978. Eighth report of the Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards, *Tech. Pap. Mar. Sci.* 28.
- [14] ———, 1979. Ninth report of the Joint panel on Oceanographic Tables and Standards,

Tech. Pap. Mar. Sci. 30.

- [15] Wooster, W. S., Lee, A. J. and G. Dietrich. 1969. Redefinition of salinity. *Limnol. Oceanogr.* 14(3): 437—438.

DETERMINATION OF CONDUCTIVITY SALINITY OF STANDARD SEA WATER OF CHINA

Chen Guohua

(*Department of Chemistry, Shandong College of Oceanology*)

Abstract

This paper describes the determination of conductivity salinity of standard sea-water of China. A comparison of conductivity salinity derived from the International Oceanographic Tables, and chlorinity salinity, derived from the expression $s_{\text{‰}} = 1.80655 \text{ Cl}_{\text{‰}}$ is presented in this paper.