

中国近海海水电导率、氯度和密度的相互关系*

闵学颐* 陈国华* 韩舞鹰** 高从阶***

海水中的盐度和密度是两个重要参数,在海洋学的各个分支学科中有着广泛的应用。一个多世纪以来,许多海洋学家对此进行了不断深入的研究^[5,9,16-19]。

下面三个关系式反映了三个阶段的研究成果:

$$S\text{‰} = 0.03 + 1.805\text{Cl}\text{‰} \quad (1)$$

$$S\text{‰} = 1.80655\text{Cl}\text{‰} \quad (2)$$

$$S\text{‰} = -0.08996 + 28.29720R_{15} + 12.80832R_{15}^2 - 10.67869R_{15}^3 + 5.98624R_{15}^4 - 1.32311R_{15}^5 \quad (3)$$

1982年1月我们收到 UNESCO 寄来新的海洋学常用表及其使用通知,是最新的研究成果。

表1 水样登记表

站号	水层(m)	采水时间	水深(m)	瓶号		水温	海况
14783	表层	1320	21	743	233*	15.2	3
14794	表层	1520	29	247*	248	16.8	2
14883	表层	1710	31	221*	100	16.9	3
14894	表层	1830	34	109	33*	16.9	3
14983	表层	20.00	35	230	20*	16.8	3
14983	20	2010	35	229*	129	16.8	3
14983	底	2020	35	159*	96	16.8	3
14994	表层	2200	38	199	259*	16.8	4
14994	20	2210	38	155*	98	14.4	4
14994	底	2210	38	140*	121	13.5	4
15084	表层	0000	38	207*	80	16.0	4
15084	20	0010	38	222	94*	14.3	4
15084	底	0010	38	157*	无号	13.4	4

带*号的瓶用于测比重,其余的测电导和氯度。

采水日期为1965年5月25日。

* 山东海洋学院,本课题由闵学颐提出并指导,在陈国华具体指导下于1965年完成长江口样品的测定,经韩舞鹰整理完稿。曾于1981年11月在中国海洋化学学会上报告过。文稿承山东海洋学院张正斌、孙秉一副教授审阅,特此致谢。

** 中国科学院南海海洋研究所。

*** 国家海洋局第二海洋研究所。

收稿日期:1982年2月20日。

我国于 1977 年 11 月在青岛召开了“海水盐度测量座谈会”。会议指出应设法测定海水的绝对电导率并对中国近海的海水氯度、盐度、电导率和密度之间的关系进行深入的研究。本文介绍了长江口外海区 7 个站(图 1)、13 个水样(表 1)的氯度、电导率和比重在 25℃ 时测定的结果,并由此得出其间的相互关系。

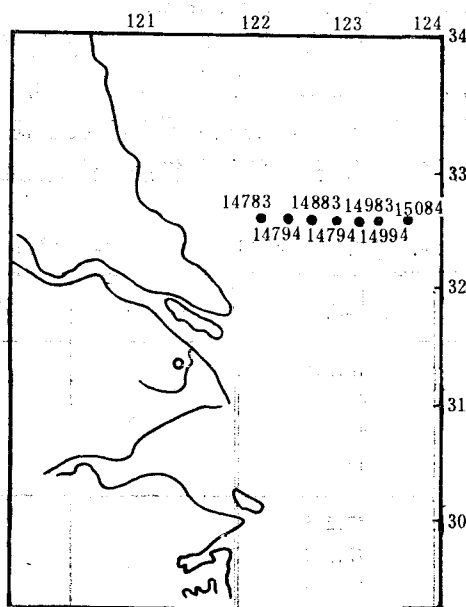


图 1 东海站位示意图

(注:中间 14794 应为 14894)

实验方法

1. 海水电导率的直接测定^[10,14,15]

采用用硬质玻璃自制的电极式电导池,电极是镀铂黑的铂片电极;测量电桥采用电阻式,所用电阻经计量局精密校正;测定时电阻、电容、变压器等等都要进行屏蔽,同时要消除附生电容的影响;平衡指示器用耳机;恒温槽采用双缸式;温度最大波动 $\pm 0.005^\circ\text{C}$ 。

我们选用氯化钾溶液作为标准溶液。氯化钾需要预先纯化:选用我国天津染化四厂、天津化学试剂一厂、沈阳大东区化学试剂厂和上海协新化学制造厂等生产的不同纯度

表 2 25℃ 时不同的氯化钾产品提纯后浓度为 0.498450 N 时的电阻值

厂 家	天津染化四厂	沈阳大东区化学试剂厂	上海协新化学制造厂	天津化学试剂一厂
纯 度	三级	三级	二级	一级
电阻值 Ω	1252.64	1252.74	1252.74	1252.64
	1252.74	1252.64	1252.74	1252.74
	1252.94	1252.54	1252.74	1252.84
电阻平均值	1252.77	1252.64	1252.74	1252.74

的氯化钾分别提纯,其步骤是先进行三次重结晶,后在 110℃ 的真空干燥器中干燥 6 小时,再置于铂铂锅中于 600℃ 灼烧 2 小时,再在 120℃ 烘箱中干燥 2 小时,存放于真空干燥器中冷却。配制氯化钾溶液称量时,应进行空气浮力校正。标准溶液存放在用 95 玻璃制成的、有密封盖的瓶中,当天或隔天使用。配制用水的电导率约为 $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。为减少标定误差,我们选用与被测海水电导率接近的 0.498450 N 和 0.32988 N 两种浓度的 KCl 溶液作为测量标准,其重量浓度相应为 36.4241 g/kg 溶液和 24.2970 g/kg 溶液(1978 年国际新盐标选用的 KCl 溶液浓度是 32.4357 g KCl/kg^[17])。25℃ 时其电导率相应为 58.4144 和 39.7153 $\text{m}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这种氯化钾溶液配制方法和国际新盐标是相似的^[9,17]。表 2 列出了不同厂家、不同纯度的氯化钾经提纯后配制成 0.498450 N 溶液的电

表 3 13 个水样 25℃ 时的电导率测定结果

站号	层次(m)	电导率 $\text{m}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	站号	层次(m)	电导率 $\text{m}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
14783	0	48.538	14994	0	49.225
		48.538			49.222
		48.538			49.222
		48.535			49.225
14794	0	47.265	14994	20	49.737
		47.265			49.737
		47.268			49.733
		47.268			49.734
14883	0	47.006	14994	底	49.766
		47.006			49.766
		47.006			49.766
		47.006			49.766
14894	0	47.402	15084	0	49.823
		47.402			49.823
		47.405			49.823
		47.405			49.823
14983	0	48.696	15084	20	50.009
		48.696			50.009
		48.699			50.009
		48.699			50.009
14983	20	49.336	15084	底	50.033
		49.336			50.033
		49.336			50.033
		49.336			50.040
14983	底	49.376			
		49.376			
		49.376			
		49.376			

阻测定值,可见纯度是可靠的。

2. 海水氯度的测定

采用重量法和电位滴定法相结合的方法^[1],结果见表 4。

表 4 水样氯度、电导率和密度的测定结果

站 号	层 次	Cl‰	σ_{25}	$C_{(s,25,0)}$
14783	表	17.519	20.83	48.538
14794	表	16.997	20.12	47.266
14883	表	16.876	19.97	47.006
14894	表	17.042	20.18	47.404
14983	表	17.558	20.89	48.697
14983	20	17.822	21.24	49.336
14983	底	17.841	21.29	49.376
14994	表	17.776	21.18	49.224
14994	20	18.004	21.46	49.739
14994	底	17.994	21.46	49.766
15084	表	18.020	21.52	49.823
15084	20	18.100	21.61	50.009
15084	底	18.104	21.61	50.033

3. 海水比重的测定

采用比重瓶法。水样比重测定数据引自文献 [2], 结果见表 4。

结果与讨论

1. 电导率、氯度和密度的关系

用最小二乘法求得氯度和 σ_{25} 的回归方程:

$$\sigma_{25} = -2.727 + 1.346\text{Cl}\%, \quad (4)$$

相关系数 $r = 0.9997$ 。

电导率和氯度的回归方程如下:

$$C_{(s,25,0)} = 5.371 + 2.472\text{Cl}\%, \quad (5)$$

相关系数 $r = 0.9998$ 。

电导率和 σ_{25} 的回归方程如下:

$$\sigma_{25} = -5.659 + 0.545 \cdot C_{(s,25,0)}, \quad (6)$$

相关系数 $r = 0.9998$ 。

从 (4), (5), (6) 式看到, 长江口海区海水电导率、氯度和密度都有很好的相关关系。

2. 结果讨论

海水绝对电导率的准确测定是相当困难的。因此, Cox 等引入相对电导率的概念^[4,5], 避免了测定海水绝对电导率的困难, 但仍没有摆脱氯度这个纽带关系。1978 年实用新盐标的公布, 才直接建立了盐度和电导率比的新关系^[17]。

海水的绝对电导率是海水的一个重要物理化学参数, 测量的关键问题是确定盐度为

35‰ 的海水在一个大气压下不同温度时的绝对电导率值。但此值国际上还不统一 [8,11,14,15,20-22]。

表 5 水样的盐度各种计算值

站号	层次	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
14783	表	31.649	31.616	31.602	31.670	31.705	31.691	31.662
14794	表	30.706	30.685	30.676	30.742	30.778	30.762	30.735
14883	表	30.487	30.494	30.487	30.552	30.589	30.573	30.545
14894	表	30.787	30.785	30.776	30.842	30.878	30.863	30.825
14983	表	31.719	31.733	31.718	31.787	31.821	31.808	31.779
14983	20	32.196	32.200	32.184	32.253	32.288	32.275	31.247
14983	底	32.231	32.230	32.215	32.285	32.318	32.305	32.277
14994	表	32.113	32.118	32.102	32.170	32.206	32.193	32.164
14994	20	32.525	32.496	32.480	32.551	32.584	32.572	32.543
14994	底	32.507	32.515	32.499	32.570	32.603	32.591	32.562
15084	表	32.554	32.557	32.541	32.612	32.646	32.633	32.604
15084	20	32.700	32.694	32.678	32.749	32.782	32.770	32.741
15084	底	32.706	32.711	32.695	32.766	32.800	32.788	32.759

国内对 $C_{(35,t,0)}$ 的取值问题,从有关资料来看,尚未完全统一。我国目前使用的 CTD 仪都是以中国标准海水进行标定的。中国标准海水取自中国边缘海区,严格讲不同于国际标准海水,可能引入误差,因此最好能使用中国近海的海水 $C_{(35,t,0)}$ 值。本文由式 (2), (5) 外推至盐度为 35‰ 时,求得 $C_{(35,25,0)}$ 为 $53.160 \text{ m}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。表 5 中列出了水样的各种计算盐度值。 S_0 是水样的氯度盐度。 S_1 是水样实测电导率由 (2), (5) 式求得的。 S_2, S_3, S_4, S_5 和 S_6 是在 $C_{(35,25,0)}$ 分别取值为 53.160, 53.056, 53.015, 53.025, 53.067 $\text{m}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时 [8,11,14,15,20,21], 由实测电导率求得相应的 R_{15} 值后由 (3) 式求得的。由表 5 可看到,

表 6 水样实测 σ_{25} 和各种计算值

站号	层次	σ_{25}^1	σ_{25}^2	σ_{25}^3	σ_{25}^4	σ_{25}^5	σ_{25}^6
14783	表	20.83	20.83	20.81	20.84	20.85	20.80
14794	表	20.12	20.13	20.12	20.13	20.14	20.11
14883	表	19.97	19.97	19.97	19.97	19.98	19.97
14894	表	20.18	20.19	20.19	20.19	20.20	20.18
14983	表	20.89	20.89	20.90	20.89	20.90	20.89
14983	20	21.24	21.24	21.24	21.25	21.26	21.24
14983	底	21.29	21.27	21.27	21.28	21.29	21.27
14994	表	21.18	21.18	21.18	21.19	21.20	21.18
14994	20	21.46	21.49	21.46	21.50	21.51	21.46
14994	底	21.46	21.47	21.48	21.48	21.49	21.48
15084	表	21.52	21.53	21.51	21.54	21.55	21.51
15084	20	21.61	21.61	21.61	21.63	21.64	21.61
15084	底	21.62	21.62	21.62	21.63	21.64	21.63

S_1 和 S_2 平均绝对偏差 0.012 ‰, 说明由水样实测电导率通过两个不同的算式, 求得的结果基本一致。

S_0 和 S_2 的平均绝对偏差 0.017 ‰, 这是近岸水和大洋海水组成比微小差别所造成的^[12,13]。从表 5 还看到, 和 S_1 相比, S_2 比 S_3, S_4, S_5 和 S_6 都更接近 S_0 。说明 $C_{(35,25,0)}$ 的值取 $53.160 \text{ m}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 是较合适的。

表 6 中 σ_{25}^4 和 σ_{25}^5 是由 S_0 和 S_2 分别查 Knudsen 表求得的数值。 σ_{25}^4 和实测值 σ_{25}^2 的平均绝对偏差为 0.013σ 。 σ_{25}^5 和实测值 σ_{25}^2 的平均绝对偏差为 0.008σ 。由此可见, 对近海海水, 由电导率求得的盐度和密度比由氯度求得的盐度和密度更有规律性。这是因为电导率求得的盐度, 不受海水组成变化影响。

表 6 中 $\sigma_{25}^2, \sigma_{25}^3$ 是分别用 (4), (6) 式求得的, 它们和 σ_{25}^2 平均绝对偏差小于 0.008σ , 在实验误差之内, 可见 (4), (6) 式适用于中国近海海水。

表 6 中 σ_{25}^2 是用 Cox (1970) 计算式求得^[7]。 σ_{25}^4 和 σ_{25}^5 与实测 σ_{25}^2 相比较, 在盐度大于 32.5 ‰ 时, σ_{25}^4 的值偏高, 而 σ_{25}^5 的值则更高。陈国华等对此问题曾详细讨论过^[2]。

将上述由长江口外海区得出的一些关系式用于珠江口海区及南海深水区的计算, 站位见图 2。

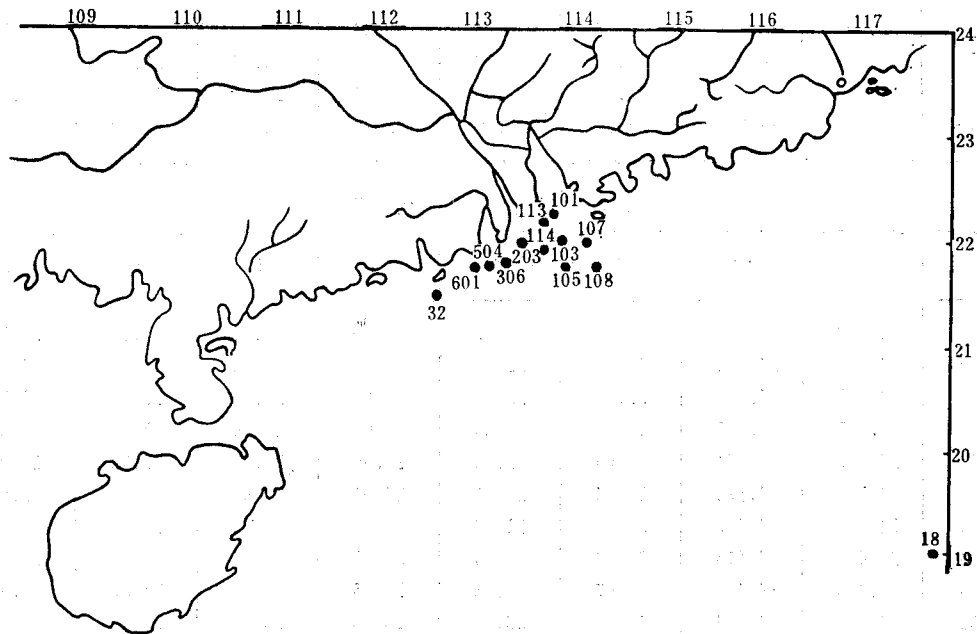


图 2 南海站位示意图

表 7 中 S 是由相对电导率查国际海洋学表求得的盐度值, σ_{25}^* 是由 S 查 Knudsen 表求得。 σ_{25}^{**} 是由 S 用 Cox 的计算式求得。 σ_{25} 是由 S 用 (6), (2) 和 (5) 式求得。据 $\sigma_{25}, \sigma_{25}^*$ 和 σ_{25}^{**} 比较的结果, 与长江口外的结果一致, 当盐度小于 32.5 ‰ 时, 其平均绝对偏差小于 0.02σ , 而当盐度大于 32.5 ‰ 时, σ_{25}^* 值要比 σ_{25} 略大于 0.02σ , 而 σ_{25}^{**} 则还要更大些。

表 8 中, $S, \sigma_{25}, \sigma_{25}^*$ 和 σ_{25}^{**} 的意义和表 7 相同。 S^* 是用 $C_{(35,25,0)} = 53.160 \text{ m}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 从相对电导率求得电导率后用 (2), (5) 式求得的。 $\sigma_{25}^1, \sigma_{25}^2$ 和 σ_{25}^3 分别用 $C_{(35,25,0)}$ 为 53.160,

表7 珠江口海区表层盐度和 σ_{25} 值

站号	S	σ_{25}^*	σ_{25}^{**}	σ_{25}
101	30.27	19.80	19.81	19.81
103	32.07	21.16	21.16	21.15
203	32.72	21.64	21.65	21.63
113	29.59	19.29	19.30	19.30
306	28.96	18.82	18.82	18.83
504	29.83	19.47	19.48	19.48
601	27.27	17.55	17.55	17.57
114	30.58	20.03	20.04	20.04
105	33.83	22.48	22.49	22.46
107	33.92	22.55	22.56	22.52
108	34.06	22.65	22.66	22.63

表8 32号站盐度和 σ_{25} 值

层次	S	σ_{25}^*	σ_{25}^{**}	σ_{25}	σ_{25}^1	σ_{25}^2	σ_{25}^3	
0	30.588	30.609	20.04	20.05	20.04	20.05	19.98	20.01
5	30.978	30.991	20.34	20.34	20.33	20.34	20.26	20.29
10	32.048	32.077	21.14	21.15	21.13	21.14	21.07	21.10
18	33.697	33.722	22.38	22.39	22.36	22.37	22.29	21.32

表9 18号站盐度和 σ_{25} 值

层次	S	S*	σ_{25}^*	σ_{25}^{**}	σ_{25}	σ_{25}^1	σ_{25}^2	σ_{25}^3
0	34.068	34.077	22.66	22.67	22.64	22.65	22.57	22.59
10	34.061	34.074	22.65	22.66	22.63	22.64	22.56	22.59
20	34.052	34.060	22.65	22.66	22.62	22.63	22.55	22.58
100	34.632	34.635	23.08	23.09	23.05	23.06	22.98	23.01
150	34.637	34.641	23.09	23.10	23.06	23.06	22.98	23.01
200	34.568	34.572	23.04	23.05	23.01	23.01	22.93	22.96
500	24.431	34.437	22.93	22.94	22.91	22.91	22.83	22.86
700	34.447	34.453	22.94	22.95	22.92	22.92	22.84	22.87
300	34.485	34.490	22.97	22.98	22.95	22.95	22.87	22.90
3800	34.641	34.644	23.09	23.10	23.06	23.07	22.99	23.02
3718	34.640	34.643	23.09	23.10	23.06	23.06	22.99	23.01
3339	34.631	34.633	23.08	23.09	23.05	23.06	22.98	23.00

53.015, 53.067 $\text{m}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 求得电导率后,用(6)式求得的。比较 σ_{25}^* , σ_{25}^{**} 和 σ_{25} 同样能得出与长江口外一样的结论,即: S^* 和 S 比较一致; σ_{25}^1 和 σ_{25} , σ_{25}^* 比较一致,这证实 $C_{(35,25,0)}$ 取值 53.160 $\text{m}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 是合适的。

表9是18号站(站位见图2)的一些计算结果。符号代表的意义同表8。比较表9的各项结果,同样能得出和表8相同的结论。

以上讨论的是在 25°C 时中国近海海水氯度、电导率、盐度和密度的相互关系。电导率的温度系数很大, 又是非线性的, 且与海水盐度有关。因此温度对电导率的影响很复杂。国外对此提出了一些经验式^[4,5,14,17]。本文中用的一些温度校正采用下式:

$$r_T = C_{(35,t,0)} / C_{(35,15,0)}$$

$$r_T = C_0 + C_1T + C_2T^2 + C_3T^3 + C_4T^4 \quad -2 < T < 35^\circ\text{C}$$

$$C_0 = 0.6766097$$

$$C_1 = 2.00564 \times 10^{-2}$$

$$C_2 = 1.104259 \times 10^{-4}$$

$$C_3 = -6.9698 \times 10^{-7}$$

$$C_4 = 1.0031 \times 10^{-9}$$

对接近 35‰ 的海水, 因为温度系数随盐度的变化很小, 就忽略不计了。

由 (2), (5) 式求得的 $C_{(35,25,0)}$ 的值, 虽然在一些实例中应用是满意的, 但因为它是外推求得的, 故应注意使用范围, 并要在今后的实践中再验证。

本文求得的氯度、电导率和密度的相互关系, 在长江口和珠江口应用是满意的, 但对中国近海是否完全适合, 尚待验证和探讨。

结 论

对中国近海海水, 公式 (4), (5), (6) 基本上是适用的。当盐度大于 32.5‰ 时, 由氯度、盐度查 Knudsen 表求得的密度值比实测值略为偏高, 而用 Cox 公式计算的密度值则更高些。由电导率不经过氯度纽带直接求得的盐度和密度比氯度求得的盐度和密度好。后者结果偏低。在用中国标准海水为电导标准计算中国近海海水电导率时, $C_{(35,25,0)}$ 的值取 $53.160 \text{ m}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 是合适的。

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] 闵学颐、陈国华等, 1980. 长江口海水比重的直接测定. 海洋学报 2(4): 84—91.
- [3] Brown, N. L., 1968. The paraloca precise telemetry subcarrier oscillator. *ISA Marine Science Instrumentation* 4: 563.
- [4] ——— and B. Allenfoft, 1966. Salinity, conductivity and temperature relationships of sea water and over the range 0—50 ppt. Bissett-Berman Corp. Manuscript Report 3:1.
- [5] Cox, R. A., F. Culkin and J. P. Riley, 1967. The electrical conductivity-chlorinity relationship in nature sea water. *Deep Sea Res.* 14(2): 203—220.
- [6] ———, 1962. Temperature compensation in salinometer. *Deep Sea Res.* 9: 504—506.
- [7] ———, M. J. McCartney and F. Culkin, 1970. The specific gravity/salinity/temperature relationship in natural sea water. *Deep Sea Res.* 17(4): 679—691.
- [8] CRC, 1974. Handbook of Marine Science. 1: 67.
- [9] IEEE, 1980. Special issue on the practical salinity scale 1978 IEEE. *J. Oceanic Eng.* OE-5(1): 1—16, 28—41.
- [10] Jones, G. et al., 1933. The electrical conductivity of potassium chloride. *J. Amer. Chem. Soc.* 55: 1780.
- [11] Knowles, C. E., 1974. Salinity determination from use of CTD sensors. *J. Phys. Oceanogr.* 4(2): 275—277.

- [12] Millero, F. J., P. Cnetirkin and F. Culkin, 1977. The relative conductivity and density of standard sea water. *Deep Sea Res.* **24**(3): 315—321.
- [13] Poisson, A., 1975. Measurement of absolute electrical conductivity of standard sea water on the basis of KCl as Standard. Seventh report of the joint panel on Oceanographic Tables and Standards, Grenoble, september 1975. UNESCO Tech. Pap. Mar. Sci. No. 24, p. 61.
- [14] Reeburgh, W. S., 1965. Measurements of electrical conductivity of sea water. *J. Mar. Res.* **23**(6): 187—199.
- [15] Thomas, B. D., T. G. Thompson and C. I. Vtterback, 1934. The electrical conductivity of sea water. *J. Cons. Perm. Int. Explor. Mer.* **9**(1): 28—35.
- [16] UNESCO, 1966. International Oceanographic Tables. National Institute of Oceanography of Great Britain and UNESCO. p. 118.
- [17] ———, 1979. Ninth report of the joint panel on Oceanographic Tables and Standards. UNESCO Tech. Pap. Mar. Sci. p. 30.
- [18] ———, 1978. UNESCO Tech. Pap. Mar. Sci. p. 28.
- [19] Wooster, W. S., A. J. Lee and G. Dietrich, 1969. Redefinition of salinity. *Deep Sea Res.* **16**(3): 321.
- [20] Weyl, P. K., 1964. On the change electrical conductance of sea water with temperature. *Limnol. Oceanogr.* **9**: 75.
- [21] Krümonel, O., 1907. Handbuch der Ozeanographie Bd. I.
- [22] Государственный океанографический институт, 1975. Океанографические Таблицы. стр. 170—171.

RELATIONSHIPS BETWEEN ELECTRICAL CONDUCTIVITY, CHLORINITY AND DENSITY OF COASTAL WATERS OF CHINA

Min Xueyi* Chen Guohua* Han Wuying** and Gao Congjie***

ABSTRACT

This paper deals with the relationships between electrical conductivity, chlorinity and density of coastal waters of China. The basic equations are as follows.

$$\begin{aligned}\sigma_{25} &= -2.727 + 1.346Cl \\ C_{(s,25,0)} &= 5.371 + 2.472Cl \\ \sigma_{25} &= -5.660 + 0.545C_{(s,25,0)}\end{aligned}$$

When the salinity values are higher than 32.5, the values of density by the Knudsen's Hydrographical Table are a little higher than that of the measured and the values calculated from Cox's equation are much higher than that of the measured. The relationship between salinity and density is closer if the values of salinity and density are calculated directly from the electrical conductivity than from the chlorinity.

Taking $53.160 \text{ m}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}$ as the value of $C_{(35,25,0)}$ in the above equation is appropriate for calculating the values of electrical conductivity of coastal waters of China.

* Shandong College of Oceanology.

** South China Sea Institute of Oceanology, Academia Sinica.

*** Second Institute of Oceanography, National Bureau of Oceanography.