

海水的电导及其与盐度、 温度和压力的关系

山东海洋学院

吴葆仁 陈国华

海水的导电性是海水的一种重要的物理化学性质。海水的导电性与海水中的电解质组成及含量有关，温度与压力的变化也显著影响海水导电性能。

通常，都用海水电导率来描述海水的这一基本性质。海洋中海水电导率的分布与变化是海水电磁环境的一个重要参数，它直接影响着在海洋上电磁波传输的衰减特性和相位特性。研究海水的导电性，有助于人们深入了解海洋的电磁现象及其传播，探讨海洋水体的细微结构。海水的电导不仅被当作测量和研究海水盐度的一种手段已广泛应用，而且在国防上对于通讯和导航技术，也愈来愈具有实际意义。

海水电导盐度计，S. T. D. (盐、温、深) 和 C. T. D. (电导率、温、深) 探测仪等仪器，都可用来在实验室及在现场测定海水的相对电导率或绝对电导率。

海水的电导率大体说来正比于海水的含盐量。对于海水电导的研究，一开始就和海水电导测盐法紧密相联。早在1902年，克纽森 (Knudsen) 首先用氯度滴定法测定海水盐度的时候，他就研究过电导测盐的方法。由于当时海水电导测量技术还很落后，敌不过化学滴定法，因此没有为大家采纳。1934年汤玛斯等人 (Thomas) 测定了许多大洋海水的电导率，并导出了在若干温度下描述电导率与氯度关系的数学表达式。然而，其温度范围是窄而不连续的，盐度范围也不广，对于高盐数据还有较大误差。六十年代初，为了便于实际使用和能得到重复的测量结果，提出了相对电导率的概念。相对电导率亦称电导比，通常以 R_t 表示。电导比 R_t 是指在温度 $t^\circ\text{C}$ 和一个标准大气压下，某海水样品电导率 x_t 与盐度为 35‰ S 的国

际标准海水的电导率 $x_{n \cdot t}$ 之比

$$R_t = \frac{x_t}{x_{n \cdot t}} \quad (1)$$

1964年在一些国际海洋学组织的共同委托下，成立了一个“海洋学常用表和规范联合专家小组”负责编制一些国际的海洋学常用表和规范。该小组的第一项任务就是制订一部由实测电导率推算盐度的表。为此首先必需建立海水电导率与氯度之间的关系。英国国立海洋研究所的柯克司 (Cox) 等人完成了这项研究的大部分工作，许多国家参加了采水样的工作，根据世界范围海水新的研究资料，提出了电导盐度的新定义：

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

式中 R_{15} 是 15°C 时海水的电导比。只要测定了海水的电导比，就能精确地确定海水的盐度。对于氯度与盐度的换算，采用了新的盐度公式：

$$S_{\text{‰}} = 1.80655 \text{Cl}_{\text{‰}} \quad (3)$$

为了便于使用，1966年由英国国立海洋研究所和联合国教科文组织联合出版了“国际海洋学常用表”其中包括电导比与盐度的换算，供世界各国海洋工作者使用。电导盐度的定义和新的国际海洋常用表很快得到各海洋学术组织的公认，正式在全世界推广使用。从此，利用电导测定海水盐度的方法成为国际公认的精确的新方法，取代了经典的化学滴定法。

* 承山东海洋学院侍茂崇同志帮助，用电子计算机进行了数据整理，特此致谢。

电导测盐法对一般海水都能得到相当精确的结果。对于深海水及近岸冲淡水,由于在海水组成上有明显的改变,因而电导盐度定义会出现偏差,需要作一些校正才能很精确地反映电导与盐度的关系。这种校正对于深海水是需要的,而且已有人作过尝试。然而对于近岸强烈冲淡的海水,由于其本身随时间和空间变化较大,对这些海水往往只需连续快速测量,而不需要象大洋海水那样精确测定,因而无必要作精确校正。

如前所述,在研究电导法测定海水盐度的时候,由于应用了电导比的概念,成功地绕开了测量海水绝对电导率的一些问题。这种用于电导的工作定义对于实际盐度工作有很大便利,它取之容易,而且与历史资料有很好的连贯性。国外的一些感应型船用电导盐度计以及国内由山东海洋学院研制的HD-2型船用电导盐度计,都直接测定样品海水的电导比,结合常用表即可查到相应的盐度值。

海水温度变化对于海水电导有很大的影响,温度每改变一度,海水电导变化大约为2%—3%,而且这个变化率并不是常数。当温度升高时它显著地下降,而当盐度变化时则只有少许变化。1966年布朗(Brown)发表了在1—50‰S盐度范围与0—35℃温度范围内海水电导率与盐度及温度的关系。在“国际海洋学常用表”中也总结了温度的影响。对于在 $t^{\circ}\text{C}$ 温度下测出的电导比 R_t 和在15℃测出的 R_{15} 之间差值,用温度订正值 Δ_{15} 表示为:

$$R_{15} = R_t + \Delta_{15}(t) \quad (4)$$

订正值 Δ_{15} 由下式确定

$$\Delta_{15}(t) = 10^{-5} R_t (R_t - 1) (t - 15) \{ 96.7 - 72.0 R_t + 37.3 R_t^2 - (0.63 + 0.21 R_t^2) (t - 15) \} \quad (5)$$

为了便于查用,其值均已算出列在表中。已知 t 及 R_t 就能很快查出 $\Delta_{15}(t)$ 或 $\Delta_{20}(t)$,即可将 R_t 订正为 R_{15} 或 R_{20} 。

有时须要知道海洋中海水绝对电导率的分布与变化,这种资料既可以通过现场电导率仪来测定,也可通过电导比由盐度和温度的资料

来换算。在这种换算中,以及在对电导率测量仪器进行标定的过程中,都须要知道盐度值为35‰的国际标准海水在不同温度 t 时的电导率 $x_{n,t}$ 。例如,对于一个水样实测的 R_t ,或由盐度和温度按常用表确定的 R_t ,只要知道 $x_{n,t}$,按式(1)就能算出水样的绝对电导率。里伯格(Reebugh)、考克斯(cox)、布朗(Brown)、琼兹(Janz)等人都先后测定过国际标准海水的绝对电导率及其温度系数并提出了一些经验公式。但到目前为止,还没有建立统一的准确的海水绝对电导率的标准。国内一些单位和个人为了工作的需要也在这方面做了一些工作。由于所用的原始数据和整理方法存在差别,因此提供的资料也会有一些出入。我们根据1965年里伯格发表的数据,对批号为 P_{39} 的测值先用微分订正为 $S=35.000\%$ 的数据,然后再用最小二乘法整理这些数据,得出下面的计算公式

$$x_{n,t} = 29.0470 + 0.861281t + 0.463505 \cdot 10^{-2}t^2 - 0.266256 \cdot 10^{-4}t^3 + 0.185453 \cdot 10^{-7}t^4 \quad (\text{毫姆欧/厘米}) \quad (6)$$

式中 t 为温度。

按照这个公式计算即得表1,由表1可以直接查出在温度 $t^{\circ}\text{C}$ 条件下,盐度精确地为35‰的国际标准海水绝对电导率 $x_{n,t}$ 。由式(6)或表1得到的 $x_{n,t}$ 值,与经过微分订正的 P_{39} 的测值偏差不超过 ± 0.003 毫姆欧/厘米。

〔例〕测得某水样在10℃的电导比为 $R_t = 0.98999$,求盐度和在10℃的绝对电导率。

〔解〕将以上数据依次代入公式(5)(4)和(2),或查“国际海洋学常用表”,即可得到 $\Delta_{15} = 3 \cdot 10^{-5}$, $R_{15} = 0.99002$ 和 $S = 34.609\%$ 。

用公式(6)或用表1查得 $x_{n,t} = 38.097$ 毫姆欧/厘米,代入式(1)即得 $x_t = x_{n,t} \cdot R_t = 37.716$ 毫姆欧/厘米。

须要指出,这仅是在一个大气压条件下的关系。如果压力超过10—20个大气压,即水深超过100—200米时,则要考虑压力的影响,乘以适当的压力系数。

表 1 盐度精确为35‰的标准海水在不同温度下的电导率 (压力为一个标准大气压)

$\frac{X_{Na,t}}{t}$	内 插 值 ($\times 10^{-3}$)										0.90
	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	
-2.00	27.343	27.427	27.512	27.596	27.681	27.766	27.850	27.935	28.020	28.105	28.190
-1.00	28.190	28.276	28.361	28.446	28.532	28.618	28.703	28.789	28.875	28.961	29.047
0.00	29.047	29.133	29.219	29.306	29.392	29.479	29.565	29.652	29.739	29.826	29.913
1.00	29.913	30.000	30.087	30.174	30.262	30.349	30.437	30.524	30.612	30.700	30.788
2.00	30.788	30.876	30.964	31.052	31.140	31.229	31.317	31.406	31.494	31.583	31.672
3.00	31.672	31.761	31.850	31.939	32.028	32.117	32.206	32.296	32.385	32.475	32.565
4.00	32.565	32.654	32.744	32.834	32.924	33.014	33.104	33.195	33.285	33.375	33.466
5.00	33.466	33.557	33.647	33.738	33.829	33.920	34.011	34.102	34.193	34.284	34.376
6.00	34.376	34.467	34.559	34.650	34.742	34.834	34.926	35.018	35.110	35.202	35.294
7.00	35.294	35.386	35.479	35.571	35.664	35.756	35.849	35.942	36.034	36.127	36.220
8.00	36.220	36.313	36.407	36.500	36.593	36.687	36.780	36.874	36.967	37.061	37.155
9.00	37.155	37.249	37.343	37.437	37.531	37.625	37.719	37.813	37.908	38.002	38.097
10.00	38.097	38.192	38.286	38.381	38.476	38.571	38.666	38.761	38.856	38.951	39.047
11.00	39.047	39.142	39.238	39.333	39.429	39.525	39.620	39.716	39.812	39.908	40.004
12.00	40.004	40.100	40.197	40.293	40.389	40.486	40.582	40.679	40.775	40.872	40.969
13.00	40.969	41.066	41.163	41.260	41.357	41.454	41.551	41.649	41.746	41.843	41.941
14.00	41.941	42.039	42.136	42.234	42.332	42.430	42.528	42.626	42.724	42.822	42.920
15.00	42.920	43.018	43.117	43.215	43.314	43.412	43.511	43.610	43.708	43.807	43.907

—28—

X _{n-t} t	t	内插值 (×10 ⁻³)																	
		0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90								
		0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09									
16.00	43.906	44.005	44.104	44.203	44.303	44.402	44.501	44.601	44.700	44.799	10	20	30	40	50	59	69	79	89
17.00	44.899	44.999	45.098	45.198	45.298	45.398	45.498	45.598	45.698	45.798	10	20	30	40	50	60	70	80	90
18.00	45.898	45.999	46.099	46.200	46.300	46.401	46.501	46.602	46.703	46.804	10	20	30	40	50	60	71	81	91
19.00	46.904	47.005	47.106	47.207	47.309	47.410	47.511	47.612	47.714	47.815	10	20	30	40	51	61	71	81	91
20.00	47.917	48.018	48.120	48.221	48.323	48.425	48.527	48.629	48.731	48.833	10	20	31	41	51	61	71	81	92
21.00	48.935	49.037	49.139	49.242	49.344	49.446	49.549	49.651	49.754	49.857	10	21	31	41	51	61	72	82	92
22.00	49.959	50.062	50.165	50.268	50.371	50.474	50.577	50.680	50.783	50.886	10	21	31	41	52	62	72	82	93
23.00	50.990	51.093	51.196	51.300	51.403	51.507	51.611	51.714	51.818	51.922	10	21	31	41	52	62	73	83	93
24.00	52.026	52.130	52.233	52.338	52.442	52.546	52.650	52.754	52.858	52.963	10	21	31	42	52	63	73	84	94
25.00	53.067	53.172	53.276	53.381	53.485	53.590	53.695	53.799	53.904	54.009	10	21	31	42	53	63	73	84	94
26.00	54.114	54.219	54.324	54.429	54.534	54.640	54.745	54.850	54.955	55.061	11	21	32	42	53	63	74	84	95
27.00	55.166	55.272	55.377	55.483	55.589	55.694	55.800	55.906	56.012	56.118	11	21	32	42	53	63	74	85	95
28.00	56.224	56.330	56.436	56.542	56.648	56.754	56.860	56.967	57.073	57.180	11	21	32	42	53	64	74	85	96
29.00	57.286	57.392	57.499	57.606	57.712	57.819	57.926	58.032	58.139	58.246	11	21	32	43	53	64	75	85	96
30.00	58.353	58.460	58.567	58.674	58.781	58.889	58.996	59.103	59.210	59.318	11	21	32	43	54	64	75	86	96
31.00	59.425	59.532	59.640	59.747	59.855	59.963	60.070	60.178	60.286	60.393	11	22	32	43	54	65	75	86	97
32.00	60.501	60.609	60.717	60.825	60.933	61.041	61.149	61.257	61.366	61.474	11	22	32	43	54	65	76	86	97
33.00	61.582	61.690	61.799	61.907	62.015	62.124	62.232	62.341	62.450	62.558	11	22	33	44	55	65	76	87	98
34.00	62.667	62.776	62.884	62.993	63.102	63.211	63.320	63.429	63.538	63.647	11	22	33	44	55	65	76	87	98
35.00	63.756																		

压力对海水电导的影响表现在压力能改变海水密度,从而改变单位体积海水中离子浓度;同时压力也影响着海水中的化学平衡,使平衡向一定方向移动,从而改变海水的离子组成。这些都将影响海水绝对电导率的变化。海水电导率的压力系数虽然很小,但由于海深可达万米,总的压力效应是很可观的。对于深海水的现场测定资料,若不考虑压力因素校正将会有很大误差。1965年布雷德少(Bradshaw)等人测定了海水电导的压力系数,测定结果优于 $\pm 0.01\%$ 盐度值,并给出一个与观测值误差在 $\pm 0.005\%$ 盐度值以内的内插公式。表2列举了盐度为35‰的海水在一系列压强(单位是分巴)和温度下计算的电导率压力系数($x_{t,p}/x_t$)。

表2

t(°C)	0	5	10	15	20	25
P(db)						
1000	1.01556	1.01333	1.01154	1.01008	1.00888	1.00783
2000	1.03006	1.02578	1.02232	1.01959	1.01718	1.01516
3000	1.04354	1.03737	1.03237	1.02830	1.02492	1.02200
4000	1.05603	1.04813	1.04170	1.03646	1.03212	1.02837
5000	1.06757	1.05807	1.05034	1.04403	1.03880	1.03429

表3

t(°C)	0	5	10	15	20	25
P(db)						
1000	1.01545	1.01339	1.01160	1.01008	1.00882	1.00783
2000	1.02990	1.02592	1.02246	1.01951	1.01708	1.01515
3000	1.04335	1.03759	1.03257	1.02829	1.02476	1.02197
4000	1.05581	1.04839	1.04193	1.03642	1.03187	1.02828
5000	1.06727	1.05833	1.05054	1.04390	1.03842	1.03409

由于他们提出的公式过于复杂,因而后来就有人提出了一些简化的公式。下面介绍一个我们试行简化的公式:

$$\frac{x_{t,p}}{x_t} = 1 + (AP - BP^2) \cdot (1 + C(15-t) + D(15-t)^2)(1 + (35-S‰)(E - Ft)) \cdot 10^{-5} \quad (7)$$

式中P为压强,单位为分巴;t为°C温度值;S‰为盐度。各系数如下:

$$\begin{aligned} A &= 1.0405 & D &= 0.526 \times 10^{-3} \\ B &= 0.325 \times 10^{-4} & E &= 6.950 \times 10^{-3} \\ C &= 0.276 \times 10^{-1} & F &= 7.60 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

用此式对盐度为35‰的海水在不同压强和温度下计算的电导率压力系数,如表3所示。与表2的数据相比,在0—5,000分巴的范围内偏差仅为0.0003,对计算盐度带来的误差约0.01‰S。

费多罗夫(Федоров)还提出了一个形式更为简化的计算公式,电导率的压力系数:

$$\frac{R_{t,p}}{R_t} = 1 + \frac{P}{100} (0.984 \times 10^{-3} + 0.269 \times 10^{-4} (15-t) + 0.510 \times 10^{-6} (15-t)^2) \quad (8)$$

式中P为压强,单位为分巴;t为°C温度值。此式在压强为2,000分巴,S‰=31—39的范围内,对计算盐度带来的误差约为0.01—0.03‰S。

综上所述,本文简要地介绍了近代有关海水电导的主要研究工作,提出了一个35‰S的国际标准海水绝对电导率随温度变化的数学表达式及函数表。利用此表,再根据实测电导比或温盐资料,可以方便地

计算海水的绝对电导率。同时,还提出了一个简化的电导率压力系数的公式,以用于深海现场电导率的校正。