

海水表面张力的研究*

——海水表面张力同温度和实用盐度之间的经验关系

陈国华 余敬曾 郭玲 张力军

(青岛海洋大学海洋化学系, 青岛 266003)

提要 用最大泡压法测定大洋海水及其被纯水稀释的海水温度在 15—35℃, 盐度 5—35 的表面张力。所得数据经计算机统计处理得出海水表面张力 (σ , mN/m) 同温度 (t , °C) 和盐度 (s) 之间的经验公式:

$$\sigma_{t,s} = 75.59 + 0.021352s - 0.13476t - 0.00029529st$$

在分别恒定盐度、温度时, 海水表面张力与温度、盐度有很好的线性关系; 其温度系数和盐度系数均非常数, 温度系数随盐度增加绝对值增大, 而其盐度系数随温度升高而变小。

关键词 海水表面张力 温度 盐度 经验公式

海水表面张力是海水的一种重要物理化学性质, 它对于研究海水表面膜的性质、海洋生产力及海洋石油污染等均有重要的意义。Krümmel (1900) 最早测量了海水的表面张力。Flemming 等(1939) 引用新的纯水表面张力数据校正了 Krümmel 的经验公式后, 提出了新的经验公式 (Cox, 1965), 如下:

$$\sigma(\text{mN/m}) = 75.64 - 0.144t + 0.0399Cl \quad (1)$$

式中 t 是温度(°C), Cl 是海水氯度。根据盐度与氯度的经验关系式 $s = 1.80655Cl$ 代入 (1) 式可得 (Liss, 1974):

$$\sigma(\text{mN/m}) = 75.64 - 0.144t + 0.0221s \quad (2)$$

众所周知, 根据 1978 年实用盐标, 盐度和氯度分别为独立的参数, 因此 (2) 式导出就失去了科学依据。另外, 由 (1) 式看出, 海水表面张力的温度系数与氯度系数皆为常数也有待实验验证。

本文报道用最大泡压法首次研究海水表面张力与海水实用盐度之间的关系。

1 实验设备及试剂

1.1 最大泡压法 是一种比较准确而又设备简单的测量液体表面张力的方法 (亚当森, 1976), 公式 (1) 数据就是用该法测出。本文为了进一步提高测量精密密度, 选择尽可能细的毛细管作起泡管, 其内径约 0.2mm, 以增加示压差。与此相应, 用饱和 $ZnCl_2$ 溶液 (加少量

* 国家自然科学基金和国家海洋局科技发展基金联合资助, 49070272 号。本文曾在 1991 年 10 月中国化学会第五届胶体与界面化学学术研讨会上交流。

收稿日期: 1992 年 4 月 22 日, 接受日期: 1993 年 10 月 12 日。

盐酸酸化防止其水解产生沉淀堵塞滴液导管)为产生起泡管负压的滴液体,本装置可产生约 16cm 示压差,保证了测量有足够的有效数字。起泡管下端毛细管口平面经仔细磨平,周围无缺损。本装置测定液体表面张力精度约 2‰。

1.2 校准表面张力测量装置所用纯水为电导水。不同盐度的海水样品用大洋海水与纯水混合稀释制备。海水事先用脱脂棉过滤,然后用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,在小口试剂瓶中保存,使用时用玻璃导管引出。海水盐度用 WD-1 型盐度计测定,盐度测量准确度为 ± 0.003 。

1.3 恒温槽控温灵敏度 $\pm 0.005^\circ\text{C}$, 温度值用两支事先调整好水银量的白克曼温度计测量,该温度计示值经国家海洋局天津标准计量站校准。

2 海水表面张力的测量与结果

根据最大泡压法测量液体表面张力的工作原理,当起泡管的毛细管末端表面与液面相切时,液体表面张力 σ 与示压计最大液柱差 Δh 的关系为:

$$\sigma = \frac{1}{2} R \rho g \Delta h = K \Delta h \quad (3)$$

式中, R 为起泡管末端毛细管半径; ρ 为示压计中液体密度; g 为重力加速度。显然,当用一定管径毛细管,示压计中液体固定时, K 为常数。仪器常数 K 一般用已知表面张力的液体(如纯水)来校准。我们已在不同温度条件下对纯水表面张力进行测量,求其相应 K 值。测量结果见表 1。测得 $K_{\text{纯水}} = 455.9 \pm 0.11 \text{ mN/m}^2$, 在不同的温度条件下,基本保持恒定。

在盐度 5—35、温度 15—35 $^\circ\text{C}$ 条件下,对海水的表面张力进行精密的测量,其测量结果列于表 2 中。

对每一盐度的海水的表面张力与温度的关系进行统计处理,发现它们呈线性函数 $\sigma = a + bt$ 的关系,其结果如下:

$$s = 4.965 \quad \sigma = 75.671 - 0.14134t \quad r = -0.999 \quad (4)$$

$$s = 15.220 \quad \sigma = 75.867 - 0.13952t \quad r = -1.000 \quad (5)$$

$$s = 20.006 \quad \sigma = 76.011 - 0.14049t \quad r = -0.999 \quad (6)$$

$$s = 25.062 \quad \sigma = 75.9998 - 0.13655t \quad r = -1.000 \quad (7)$$

$$s = 29.494 \quad \sigma = 76.249 - 0.14295t \quad r = -1.000 \quad (8)$$

$$s = 34.486 \quad \sigma = 76.403 - 0.14537t \quad r = -0.999 \quad (9)$$

式中, r 为相关系数; t 为温度($^\circ\text{C}$); σ 为海水表面张力 (mN/m)。

对各盐度条件下 $\sigma = a + bt$ 关系式中之 a 与 b 分别对盐度作图(见图 1 和图 2),发现均有明显的直线相关趋势,我们将明显偏离直线的个别点略去后,进行统计处理得出:

$$a = 75.590 + 0.0213529s \quad r = 0.96$$

$$b = 0.13476 + 0.00029529s \quad r = 0.99$$

由此得出海水表面张力与实用盐度 (s) 及温度 ($t, ^\circ\text{C}$) 的关系式为:

$$\sigma_{st} = 75.59 + 0.021352s - 0.13476t - 0.00029529st \quad (10)$$

当 s 分别为 4.965, 15.220, 20.006, 25.062, 29.494 及 34.486 时,按公式(10)计算的海水表面张力值与实验值之间的绝对平均偏差,分别为 0.13, 0.09, 0.04, 0.03, 0.04, 0.07 mN/m , 各

表 1 各温度下仪器常数 K 值

Tab. 1 The measured values of K at different temperatures

25.00°C		27.00°C		29.00°C		31.00°C		33.00°C		35.00°C	
Δh (10 ² m)	10 ⁻² K (mN/m ²)	Δh (10 ² m)	10 ⁻² K (mN/m ²)	Δh (10 ² m)	10 ⁻² K (mN/m ²)	Δh (10 ² m)	10 ⁻² K (mN/m ²)	Δh (10 ² m)	10 ⁻² K (mN/m ²)	Δh (10 ² m)	10 ⁻² K (mN/m ²)
15.80 ₇	4.558 ₇	15.75 ₂	4.556 ₂	15.69 ₀	4.555 ₈	15.63 ₇	4.553 ₃	15.55 ₀	4.559 ₉	15.47 ₀	4.565 ₅
15.81 ₀	4.557 ₉	15.74 ₅	4.558 ₂	15.69 ₇	4.553 ₇	15.64 ₀	4.552 ₄	15.55 ₀	4.559 ₉	15.47 ₃	4.564 ₇
15.81 ₃	4.557 ₀	15.74 ₅	4.558 ₀	15.69 ₀	4.555 ₈	15.63 ₃	4.554 ₅	15.55 ₀	4.559 ₉	15.47 ₇	4.563 ₃
15.80 ₁	4.560 ₅	15.74 ₇	4.557 ₇	15.69 ₀	4.555 ₈	15.63 ₃	4.554 ₅	15.54 ₇	4.560 ₈	15.47 ₇	4.563 ₃
15.80 ₇	4.558 ₈	15.75 ₀	4.556 ₈	15.69 ₇	4.553 ₇	15.64 ₀	4.552 ₄	15.54 ₇	4.560 ₈	15.47 ₇	4.563 ₃
K _{平均} = 455.8 ₄ 标准偏差 1.1 × 10 ⁻¹		455.7 ₁ 7.6 × 10 ⁻²		455.5 ₀ 1.0 × 10 ⁻¹		455.3 ₄ 9.4 × 10 ⁻²		456.0 ₃ 4.3 × 10 ⁻²		456.4 ₂ 8.6 × 10 ⁻²	

表 2 在不同的盐度与温度时大洋海水表面张力测定值

Tab. 2 The measured values of surface tension of seawater at different salinities and temperatures

s = 4.965			s = 15.220			s = 20.006			s = 25.062			s = 29.494			s = 34.486		
t ^o (°C)	σ (mN/m)																
14.836	73.56	14.948	73.78	14.990	73.89	14.697	73.97	14.750	74.10	14.778	74.21	14.750	74.10	14.778	74.21	14.778	74.21
17.120	73.24	17.324	73.42	17.144	73.57	17.245	73.65	17.585	73.74	17.743	73.84	17.585	73.74	17.743	73.84	17.743	73.84
19.068	72.97	19.247	73.18	18.998	73.35	19.106	73.42	19.257	73.5	19.112	73.65	19.257	73.5	19.112	73.65	19.112	73.65
22.880	72.47	21.601	72.88	21.085	73.06	23.875	72.77	21.002	73.28	21.228	73.36	21.002	73.28	21.228	73.36	21.228	73.36
24.833	72.18	24.957	72.40	25.076	72.49	24.991	72.54	25.270	72.63	25.076	72.72	24.991	72.54	25.076	72.72	25.076	72.72
26.944	71.82	26.911	72.13	27.125	72.27	27.038	72.31	27.008	72.36	27.094	72.49	27.038	72.31	27.094	72.49	27.094	72.49
28.706	71.63	28.985	71.81	29.050	71.95	28.996	72.04	29.007	72.13	29.034	72.17	28.996	72.04	29.034	72.17	29.034	72.17
30.575	71.40	31.035	71.54	30.994	71.63	31.019	71.77	31.006	71.81	30.687	71.95	31.019	71.77	30.687	71.95	30.687	71.95
32.551	71.08	32.979	71.27	32.948	71.40	33.026	71.49	33.018	71.49	33.070	71.58	33.018	71.49	33.070	71.58	33.070	71.58
34.716	70.72	35.102	70.95	35.009	71.04	34.981	71.22	35.006	71.27	35.004	71.36	35.006	71.27	35.004	71.36	35.004	71.36

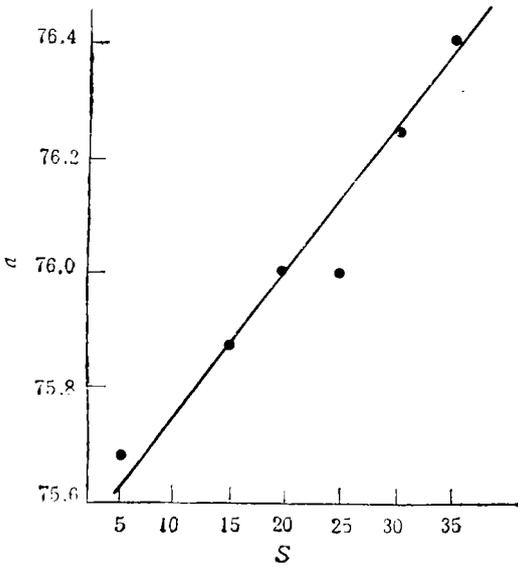


图 1 a 与 s 关系

Fig. 1 Relationship between the a and salinity (s)

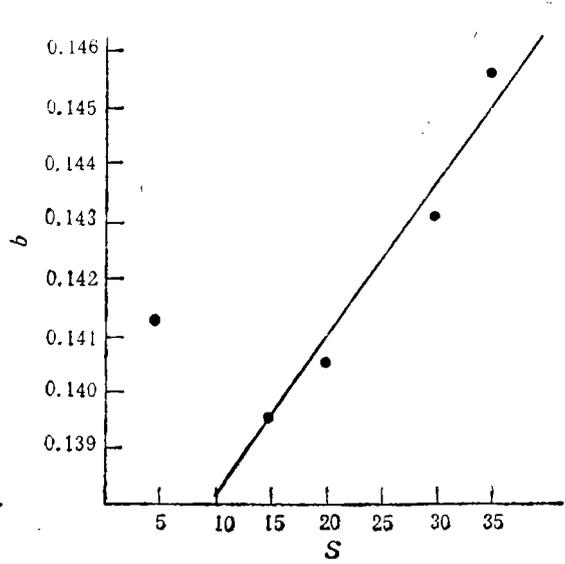


图 2 b 与 s 关系

Fig. 2 Relationship between the b and salinity (s)

盐度条件下平均值为 0.07mN/m。

由公式(4)–(9)可知,在恒定海水盐度时,海水表面张力随温度的升高而降低。海水表面张力的温度系数可自公式(10)导出:

$$\left(\frac{\partial \sigma_{st}}{\partial t}\right)_s = -0.13476 - 0.00029529s$$

可见海水表面张力的温度系数不是恒定的常数,略与海水盐度有关,随盐度增大,其温度系数绝对值增大。

由公式(10)可知,海水表面张力随盐度增高而增大,但其盐度系数受温度的影响:

$$\left(\frac{\partial \sigma_{st}}{\partial s}\right)_t = 0.021352 - 0.00029529t$$

即随温度升高,海水表面张力的盐度系数减小。

用于热力学计算时,需将(10)式 t 换算为绝对温标 T(°K), 可得:

$$\sigma_{st} = 112.40 + 0.10201s - 0.13476T - 0.00029529sT \quad (11)$$

此时有:

$$\left(\frac{\partial \sigma_{st}}{\partial T}\right)_s = -0.13476 - 0.00029529s$$

$$\left(\frac{\partial \sigma_{st}}{\partial s}\right)_t = 0.021352 - 0.00029529T$$

3 结论

用最大泡压法测定大洋海水及其用纯水稀释的海水在 15—35°C 温度范围、5—35 盐度范围的表面张力,用计算机对数据进行统计处理得出海水表面张力同温度和实用盐度

之间的新的经验公式。结果表明,海水表面张力在恒定盐度时与温度有很好的线性关系;海水与其它液体一样,随温度升高,海水表面张力降低。海水表面张力的温度系数略微受海水盐度的影响,随盐度升高,其温度系数绝对值增大。而在恒定温度时,海水表面张力与盐度也有很好的线性关系,海水盐度增大时,其表面张力增加;但海水表面张力的盐度系数比其温度系数小得多,随温度升高,海水表面张力的盐度系数变小。按新的海水表面张力经验公式计算值与实验测定值之间的绝对平均偏差约为 0.07mN/m 。

参 考 文 献

- 亚当森, A. W., 1976, 表面物理化学(上册), 顾叶易人译, 1986, 科学出版社(北京), 15—17。
Liss, P. S., 1974, 海洋表面微层的化学, Riley and Skirrow 编, Vol. 2, 崔清晨等译, 1982, 海洋出版社(北京), 255—260, 667。
Cox, R. A., 1965, The physical properties of sea water, *In* Chemical Oceanography ed. by Riley and Skirrow, Vol. 1, Academic Press (New York, London), p. 117。
Flemming, R. H. and Revelle, R. R., 1939, Recent Marine Sediments ed. by Trask, Amer. Soc. Petrol. Geol. (Tulsa, Oklahoma).
Krümmel, O., 1900, *Wiss. Meeresuntersuch*, 5(9).

STUDY ON THE SURFACE TENSION OF SEAWATER

—EMPIRICAL RELATIONSHIP BETWEEN SEAWATER SURFACE TENSION AND TEMPERATURE AND PRACTICAL SALINITY

Chen Guohua, She Jingzeng, Guo Ling, Zhang Lijun

(Department of Marine Chemistry, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003)

ABSTRACT

The surface tension of oceanic seawater in the temperature range of 15—35°C and salinity range of 5—35 was determined by the max-bubble-pressure method (M-BPM). The seawater sample with salinity of 34.5 was obtained from the North Pacific near Japan. The samples with salinity below 34.5 were prepared by dilution with pure water. Then a new experimental equation was obtained on the basis of these measurements which for the first time directly detected the relationship between surface tension (σ) of seawater and temperature (t) and the practical salinity(s):

$$\sigma_{st} = 75.59 + 0.021352s - 0.13476t - 0.00029529st(\text{mN/m})$$

The average absolute deviation of the surface tension computed from this expression from the measured value was 0.07mN/m. Results obtained show that the temperature or salinity coefficient of seawater surface tension is not a constant. The temperature coefficient has the linear relation with the salinity, and the salinity coefficient has also the linear relation with the temperature.

Key words Surface tension of seawater Temperature Salinity Empirical equation