

海水的密度测量

相关的:

海洋学, 研究所



1 内容

这篇应用报告主要涉及以下问题:

- 为什么要测量海水的密度?
- 降低测量不确定度的方法
- 仪器的选择
- 仪器的准备
- 样品处理
- 测量结果
- 小结

2 为什么要测量海水的密度?

盐度代表所有无机溶解物质的总质量, 它在海水电流中起着至关重要的作用。传统测量盐度的方法是: 在相同温度和压力下, 将海水样品的电导率与已知盐度的标准海水 (IAPSO标准海水) 的电导率进行比较。

盐度水平影响**海水的密度**。密度决定了海水表面的电流会上升, 海底的电流会下降。海水密度越大, 海水越会下沉。密度取决于温度、压力和溶解在水中的物质质量。知道海水中的密度对于**监测地球的气候状况**非常重要。[1]

海水密度通过传统方法, 即盐度、温度和压力这些函数的状态方程计算出来的。这个值与海水的密度值很吻合。

然而, 正如从事波罗的海海洋研究的莱布尼茨研究所所报道的, 在某些领域, 如波罗的海或白令海的深层水, 这些海水都很异常。

当电导率测量只检测到电荷载体, 并且无有机物和未离解的盐时, 海水的组成和盐度会有相当大的偏离。[2]

因此, 根据盐度计算出来的海水密度比实际密度要低。对密度进行直接测量是测量**海水真实密度**的唯一方法。结合电导率测量是测量和研究海水异常的有效方法。[2]

3 降低测量不确定度的方法

计量常采用**替代方法**。与标准方法测得的结果相比较, 用于计量的测量结果是由采用偏差检测系统工作的测量装置得到的。如果偏差小, 一些不确定性的因素, 如非线性, 长期漂移, 以及测量装置的温度漂移, 都是微不足道的。[3]

替代方法的测量可能具有**非常低的不确定度**, 通过比较两次测量结果, 影响不确定度的所有主要因素都可以相互抵消。因此, 液体应该具有相似的密度, 相似的热膨胀系数和相似的粘度。[3]

由于较低的测量不确定度, 测量海水的替代方法是有价值的。用DMA M密度计作为替代方法意味着: 用水和空气校正后, 用**纯水**作为参考标准, 就可以**交替**测量**海水**和**纯水**, 两个结果之间的差异就被记录下来。[3]

从替代方法中得到的相对结果可通过标准物质的数据转换为绝对结果。转换为绝对结果的公式是[3]:

$$\rho_{\text{seawater}} = (\rho_{\text{seawater (measured)}} - \rho_{\text{pure water (measured)}}) + \rho_{\text{pure water (water density table)}}$$

4 仪器的选择

DMA 5000 M 是市场上最为精确的数字式密度计。重复性标准偏差是 $1 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ ，这对于海水的测量是不可或缺的。

自动进样器的使用充分证明了使用替换方法交替测量海水和纯水密度具有很好的应用价值。海水的应用需求使得现有的Xsample 122进样器非常必要。此进样器的蠕动泵设计能运行50ml的玻璃瓶。



图1 改良后应用于海水的Xsample 122进样器

改良后的Xsample 122进样器的优势:

- 足够的样品清洗量确保了U型管的最大润湿性。
- 样品瓶能够密封，从而避免了水分蒸发导致的海水密度的增加。
- 在进下一针样品之前，瓶盖的隔膜可以防止进样针的水滴滴落。
- 无需执行清洗和干燥，因此运行时间短。

改良后的Xsample 122进样器配有一个尖头针，另外针的顶部安装了一个小管用于样品瓶的压力补偿。

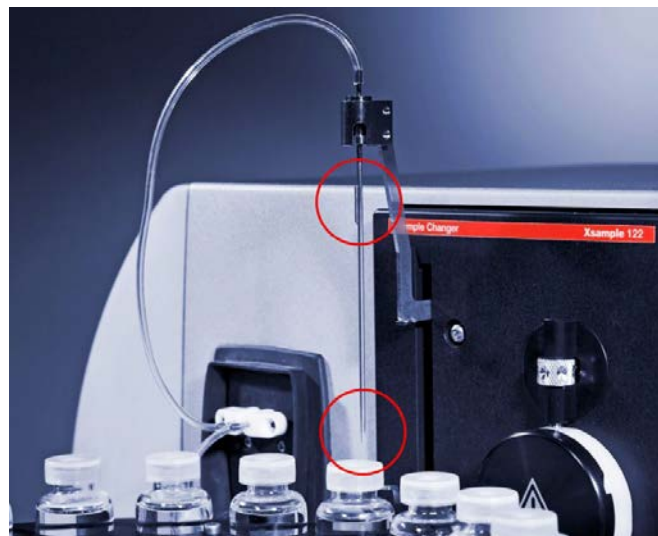


图2 改良后的Xsample 122进样器：补偿进样管压力的尖头针

注意 为了得到改良后的Xsample 122，需订购Xsample 122和选配的海水模块（材料编号 95562）

5 仪器的准备

DMA 5000 M: 测量之前选择方法设置中"measurement finished by temperature equilibrium slow"（“温度平衡慢速模式完成测量”）。用纯净新制的除气去离子水校正仪器。如果有需要，执行空气/水校正。

Xsample 122: 蠕动泵的泵杆需要仔细调整和定期检查。泵杆的接触压力太松或太紧都会导致较差的重复性。软管磨损了需要更换。

6 样品处理

6.1 总体建议

实现高度可重复的测量结果非常重要。样品准备和处理对测量结果的重复性有很大影响！

处理水样时记住以下几点：

- 始终使用非常干净的玻璃器皿。

- 使用新制的除气去离子水(见6.2和6.3章节)。
- 使用橡胶手套来避免直接接触要测量的水。填充样品时尽量轻且慢。处理水样时要尽量小心。
- 样品瓶要留出一定量的空间来避免由于针管的压力补偿造成的污染。

6.2 纯水除气

对纯水除气的一个简便方法是利用微波炉：

- 将超纯水填充于干净的玻璃瓶里（例如二次蒸馏水或去离子水）。
- 将瓶子放入微波炉并加热水。水应煮沸10至15分钟。
- 从微波炉中拿出瓶子并用塞子塞住。
- 让水自然冷却到室温（如在水浴中）。

如果可能，请使用新制的除气水。

6.3 海水除气

纯水的除气过程不适用于海水，因为加热会改变海水的密度。然而，除气对冷的海水样品非常重要，因为其在热的测量池里有产生气泡的危险。

对海水除气的可能方法是：

- 打开装有海水的瓶子，用针将样品注入20ml注射器。快速将注射器的活塞拔至顶部以形成一个负压。

负压可以除去所产生的气泡。

- 移除注射器上的针，然后小心将注射器里的样品填满Xsample 122进样盘的样品瓶。

7 测量结果

以下测量结果是由从事波罗的海研究的莱布尼茨研究所的warnemuende(www.io-warnemuende.de)进行的。海水和纯水被交替测量。实验采用替换方法。

图3中绿色的点对应的是海水的绝对密度，它是通过所测量的海水和纯水密度值计算得到（见第2章）。

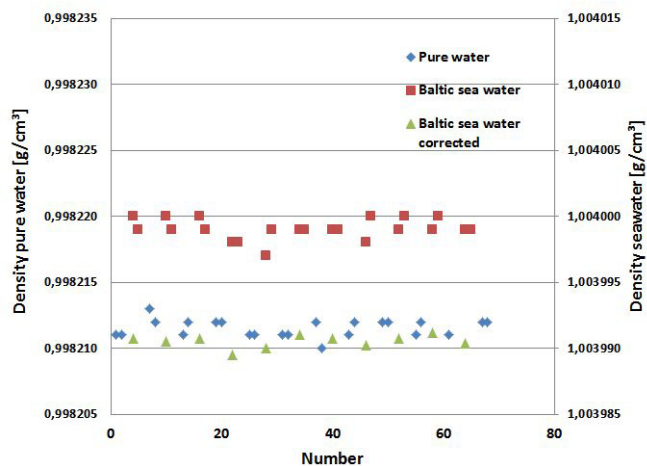


图3 使用DMA 5000 M和改良后连有选配的海水模块的xsample122进样器来测试纯水和波罗的海的海水密度

测量所达到的标准偏差是：

- 纯水: $s = 7 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$
- 波罗的海海水: $s = 8 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$
- 波罗的海海水修正值: $s = 5 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$

这些测量结果都是在研究船上进行的。

8 小结

对于海水密度测量，较低的测量不确定度是个非常具有挑战性的任务。然而，正确选择仪器和仔细处理样品就能使上述挑战成为可能。

[1] Ch. Reed, A World of Science, Vol. 7, No. 3, July - September 2009

[2] R. Feistel, On the Physical Chemistry of Seawater with Deviating Ion Composition, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Bd. 204, pp. 27 - 44 (1998)

[3] H. Wolf, Determination of water density: limitations at the uncertainty level of 1×10^{-6} , Accred. Qual. Assur.: 13 (10), 587-591