

УДК 681.785.2; 535.324; 535.321.2

Определение солёности морской воды по измерениям показателя преломления

А.И. Юрин^{✉1,2}, Г.Н. Вишняков^{2,3}, В.Л. Минаев^{1,2*}

¹Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»
101000, г. Москва, ул. Мясницкая, 20

²Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений
119361, г. Москва, ул. Озерная, 46

³Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 4

Поступила в редакцию 4.10.2022 г.;
после доработки 31.10.2022 г.;
принята к печати 12.11.2022 г.

Рассмотрены методы измерения солёности морской воды. Приведены результаты экспериментального исследования образцов растворов поваренной и морской соли с различной солёностью, залитых в полую трехгранную призму из оптического стекла. Для измерения углов преломления света применялась гониометрическая система, с помощью которой был реализован метод наименьшего отклонения, обладающий высокой точностью определения показателя преломления. С помощью дисперсионного анализа экспериментальных результатов доказано, что показатель преломления воды не зависит от ее солевого состава. Предложено уравнение, описывающее зависимость показателя преломления от солёности и температуры для фиксированной длины волны.

Ключевые слова: шкала солёности, солёность воды, измерение солёности, показатель преломления, рефрактометрия, методы призмы, гониометрическая система; salinity scale, seawater salinity, salinity measurement, refractive index, refractometry, prism method, goniometric system.

Введение

Солёностью (S , ‰) называют выраженную в граммах суммарную массу растворенных веществ, содержащихся в 1 кг воды. Солёность воды в океанографии является важнейшей характеристикой, определяющей биологическую продуктивность морей и океанов и распределение в них морских организмов [1].

Большинство солей присутствуют в морской воде в виде ионов. К главным ионам, концентрация которых в морской воде превышает 99,98% от общей солёности, относят анионы Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , CO_3^{2-} , F^- и катионы Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ и Sr^{2+} . Средняя солёность воды Мирового океана составляет от 33 до 37‰ со средним значением 34,7‰. Исключение составляют районы, прилегающие к устьям рек, бассейны опреснения (например, Азовское, Черное и Балтийское моря), где солёность значительно ниже, и бассейны осолонения (например, Средиземное и Красное моря), где она превышает 38‰ [1].

Независимо от абсолютной концентрации количественные соотношения между концентрациями

главных ионов остаются практически неизменными [2]. Подобное свойство морской воды получило название закона Дитмара в честь английского химика, доказавшего его в 1884 г. Однако постоянство солевого состава справедливо только для открытых частей океанов и не выполняется в акваториях с затрудненным водообменом.

Цель настоящей работы — описание метода определения солёности морской воды по измерениям показателя преломления, результаты которого не зависят от солевого состава.

Методы измерения солёности

Солёность воды можно измерять различными методами: химическим анализом, выпариванием и определением массы сухого остатка, измерением электропроводности, удельной плотности или показателя преломления.

Из-за сложного состава морской воды возникают определенные проблемы при измерении солёности путем ее химического анализа. Определить солёность с помощью выпаривания воды очень трудно из-за гигроскопичности полученных твердых веществ, а их нагрев и сушка приводят к разложению и улетучиванию некоторых компонентов. Для обеспечения постоянства массы сухого остатка М. Кнудсен и С. Серенсен [3] разработали метод, при котором в морскую воду добавляли соляную кислоту,

* Александр Игоревич Юрин (ayurin@hse.ru); Геннадий Николаевич Вишняков (vish@vniiofi.ru); Владимир Леонидович Минаев (minaev@vniiofi.ru).

выпаривали до небольшого объема, обрабатывали хлорной водой для вытеснения иодидов и бромидов хлором и просушивали до постоянной массы при температуре 480 °С. Однако подобный метод определения солености слишком сложен и на практике не применяется.

В [4] соленость морской воды рекомендовано определять аргентометрическим титрованием и электрометрическим методом.

Более половины всех растворенных в морской воде компонентов (около 55%) составляет ион хлора, поэтому с учетом закона Дитмара можно по измерениям концентрации хлора (хлорности) в пробе морской воды рассчитать общую концентрацию солей (соленость). При этом под хлорностью (Cl, ‰) понимают суммарную массу галогенидов (хлоридов, бромидов и иодидов), за исключением фторидов, выраженную в граммах, содержащихся в 1 кг морской воды в пересчете на эквивалентное содержание хлоридов [4]. На принципе определения хлорности и основан метод аргентометрического титрования. Для этого в пробу морской воды добавляют раствор нитрата серебра AgNO_3 до полного осаждения всех галогенидов, кроме фторидов. Количественно значение хлорности определяют из соотношения

$$\text{Cl} = (0,3285234\text{Ag})\%, \quad (1)$$

где Ag — масса химически чистого серебра в граммах, необходимая для осаждения всех галогенидов, содержащихся в 1 кг морской воды.

Зависимость между соленостью и содержанием хлора была определена в конце XIX в. специальной комиссией международной конференции по исследованию морей в виде

$$S = (0,030 + 1,805\text{Cl})\%. \quad (2)$$

Уравнение (2) обычно называют формулой Кнудсена [3], по фамилии председателя комиссии. Аргентометрическое титрование и формула Кнудсена были приняты в качестве стандарта для измерения солености океаногами всего мира, пока в 1963 г. объединенная группа по изучению уравнения состояния морской воды не предложила новое соотношение между соленостью и хлорностью (шкала Р. Кокса):

$$S = (1,80655\text{Cl})\%, \quad (3)$$

по которой соленость точно равна 35,0001‰ при $\text{Cl} = 19,374\%$ и не выходит за пределы погрешности $\pm 0,004\%$ по сравнению с формулой (1) при изменении S от 30 до 40‰, т.е. практически для всего Мирового океана, за исключением бассейнов опреснения и осолонения [5].

Основным стандартным раствором для измерения солености является нормальная морская вода [6], представляющая собой фильтрованную океаническую воду, хлорность которой близка к 19,38‰, что соответствует солености 35,00‰, т.е. средней солености океанской воды.

Аргентометрический метод обеспечивает погрешность измерений до $\pm 0,02\%$, что отвечает тре-

бованиям большинства океанологических задач. Однако он не лишен некоторых недостатков. Основным применяемый реактив (нитрат серебра) является весьма дорогим расходным материалом. Кроме того, этим методом можно достоверно определять соленость только вод открытых частей морей и океанов. Для морей, водообмен в которых затруднен, используют справочные таблицы [7] из-за отличия солевого состава вод этих морей от вод океана. Однако главный недостаток заключается в сложности и продолжительности измерительных процедур, расчетов и введения поправок, поэтому данный метод часто не может обеспечить скорость и массовость измерений.

В отличие от аргентометрического, электрометрический метод основан на способности морской воды проводить электрический ток, поскольку морская вода относится к слабым электролитам. Электропроводность воды изменяется пропорционально солености, поскольку зависит от содержания ионов, являющихся свободными носителями электрических зарядов. Измерение электропроводности морской воды по отношению к нормальной воде, проводимость которой принята за 1,0, с помощью индукционного солемера [4] позволяет определить соленость по международным океанографическим таблицам с погрешностью не более $\pm 0,03\%$.

Развитие нового метода определения солености воды по ее электропроводности повлекло за собой внедрение в 1978 г. новой шкалы практической солености (англ. Practical Salinity Scale 1978, PSS-78), действующей в диапазонах изменчивости солености, температуры и давления, характерных для Мирового океана и внутренних морей [8]. Практическую соленость S_p по этой шкале определяют как отношение электропроводности пробы морской воды к электропроводности стандартного раствора хлористого калия, определенное при температуре 15 °С и давлении 1013 гПа. Таким образом, практическая соленость — безразмерная величина и для нее вместо промилле (‰) используют единицы практической солености (ЕПС, англ. Practical Salinity Units, PSU). Шкала практической солености основана на эмпирической зависимости электропроводности не природной воды, а стандартного раствора, поэтому возникает вопрос о достоверности измерений солености электрометрическими методами из-за влияния изменчивости солевого состава на электрическую проводимость морской воды [9].

В 2010 г. океанологи приняли новый стандарт — «Международное термодинамическое уравнение состояния морской воды» (англ. Thermodynamic Equation of Seawater — 2010, TEOS-10), в котором практическая соленость заменена на абсолютную — S_A [10]. Новое уравнение разработано на основе термодинамической функции (потенциала) Гиббса, которая является функцией абсолютной солености, температуры и давления. Несмотря на то что подобный подход требует применения сложных вычислений, он обеспечивает более точное описание термодинамического состояния пресной и морской воды, льда и влажного воздуха. В TEOS-10 имеется

программный инструментальный с готовыми уравнениями для расчета абсолютной солености, который позволяет значительно повысить точность вычислений по сравнению с PSS-78. Чтобы определить соленость воды по новому стандарту, необходимо знать координаты и глубину отбора проб, по которым рассчитывается значение поправки к результатам измерений, полученных с помощью электрометрического солемера.

В настоящее время создателями TEOS-10 даны рекомендации для вычисления поправки к солености в зависимости от широты, долготы и гидростатического давления, для чего были собраны образцы воды по акваториям всех океанов и определена их практическая соленость с помощью лабораторных солемеров. Поправки рассчитывались по результатам измерения объемной плотности проб с помощью вибрационного плотномера и вычисления S_A по уравнению TEOS-10 в зависимости от плотности, температуры и давления [11]. При этом предполагалось, что значения S_A , вычисленные по плотности, соответствуют абсолютной солености исследуемых проб.

Известны рефрактометрические методы измерения солености [12–16], основанные на зависимости показателя преломления воды n от содержания солей. Поскольку показатель преломления воды напрямую связан с ее плотностью согласно закону Лоренца – Лоренца [17], а плотность при фиксированной температуре и атмосферном давлении — с содержанием солей [18], то методы рефрактометрии, основанные на измерении n , могут обеспечить измерение солености воды независимо от ее состава.

Рефрактометрические методы отличаются простотой, универсальностью и высокой точностью [19], но относительно низкой чувствительностью к изменению солености воды. Поскольку типичное значение чувствительности показателя преломления к солености $dn/dS \sim 0,0002\%^{-1}$, то чтобы получить погрешность $\Delta S \sim \pm 0,03\%$, аналогичную погрешности электрометрического метода, необходимо производить измерения с абсолютной погрешностью Δn на уровне $\pm 6 \cdot 10^{-6}$ при условии контроля температуры с точностью $\pm 0,01^\circ\text{C}$, что достижимо только с помощью эталонных установок [20]. Однако можно относительно просто измерять показатель преломления с погрешностью порядка $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ с помощью гониометрических методов [21], что обеспечивает $\Delta S \sim \pm 0,1\%$. При этом данные методы не требуют сложных измерительных процедур и расчетов, регулярной калибровки, дорогостоящих реагентов, наличия стандартной морской воды и т.д.

Для измерения показателя преломления гониометрическими методами широко применяют методы призмы [22], в частности наиболее распространенный метод наименьшего отклонения, сущность которого заключается в определении минимально возможного угла отклонения $\varepsilon_{\min}$ луча света, проходящего через трехгранную призму с преломляющим

углом α [23]. Для исследования морской воды можно использовать полую призму с плоскопараллельными гранями.

Экспериментальные исследования

Для подтверждения возможности определения солености независимо от солевого состава воды проведено исследование растворов поваренной и морской соли с помощью гониометрической системы производства ООО «Инертех» [24]. Исследуемые образцы с концентрацией от 10 до 40 г/кг заливали в полую трехгранную призму при атмосферном давлении и многократно измеряли угол $\varepsilon_{\min}$, по которому с помощью формулы Френеля определяется показатель преломления

$$n = \frac{\sin[(\alpha + \varepsilon_{\min})/2]}{\sin(\alpha/2)}. \quad (4)$$

Далее были рассчитаны средние значения показателя преломления для растворов поваренной соли n_1 и морской соли n_2 , а также среднеквадратические отклонения (СКО) σ_1 , σ_2 (табл. 1).

Таблица 1
Результаты измерений среднего значения и СКО показателя преломления растворов поваренной и морской солей с различной концентрацией

Параметр	Концентрация, г/кг			
	10	20	30	40
n_1	1,333182	1,334972	1,336698	1,338332
n_2	1,333171	1,334952	1,336705	1,338354
σ_1	0,000027	0,000025	0,000021	0,000018
σ_2	0,000023	0,000032	0,000025	0,000029
$t, ^\circ\text{C}$	19,5	19,8	20,3	21,8

Чтобы подтвердить независимость результатов измерений от состава примесей, была проведена оценка равенства средних значений выборок n_1 и n_2 из табл. 1 одинаковой концентрации методами дисперсионного анализа с применением статистического T -критерия исходя из предположения, что результаты не коррелированы и имеют нормальное распределение (табл. 2) [25]. T -критерий рассчитывается по формуле

$$T = \frac{\bar{n}_1 - \bar{n}_2}{\sigma_{12} \sqrt{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}}}, \quad (5)$$

где $N_1 = N_2 = 20$ — число измерений; σ_{12} — объединенная оценка СКО, определяемая по формуле

$$\sigma_{12} = \sqrt{\frac{(N_1 - 1)\sigma_1^2 + (N_2 - 1)\sigma_2^2}{N_1 + N_2 - 2}}. \quad (6)$$

Поскольку рассчитанные значения T при любой концентрации меньше, чем критическое значение двустороннего T -критерия с числом степеней

свободы $N_1 + N_2 - 2$ ($t_{38; 0,975} = 2,01$), то гипотезу о равенстве средних значений выборок следует принять на уровне значимости 0,05.

Таблица 2

Результаты расчета объединенной оценки СКО и статистического T -критерия для результатов измерений показателя преломления растворов поваренной и морской солей с различной концентрацией

Параметр	Концентрация, г/кг			
	10	20	30	40
σ_{12}	0,000025	0,000029	0,000023	0,000024
T	1,39	1,65	0,96	1,57

Таким образом, статистически значимой разницы между средними результатами не наблюдается, что доказывает возможность измерения солёности по показателю преломления независимо от солевого состава воды.

Математическая модель

Для расчета солёности по результатам измерений $\epsilon_{\min}$ необходимо получить математическую модель зависимости показателя преломления морской воды от солёности и температуры при нормальном атмосферном давлении. В работе [26] приведено эмпирическое уравнение расчета показателя преломления в зависимости от температуры t , солёности S и длины волны излучения λ при нормальном атмосферном давлении, позволяющее получить погрешность аппроксимации Δn на уровне $\pm 3 \cdot 10^{-5}$. Однако поскольку измерение показателя преломления проводят на фиксированной λ , то желательно найти зависимость $n(S, t)$ для длины волны источника излучения гониометрической системы (~ 650 нм). В качестве исходных данных для построения модели можно использовать результаты масштабных исследований из технического отчета Института океанографии им. Скриппса [27], приведенных с точностью $1 \cdot 10^{-5}$ (рис. 1).

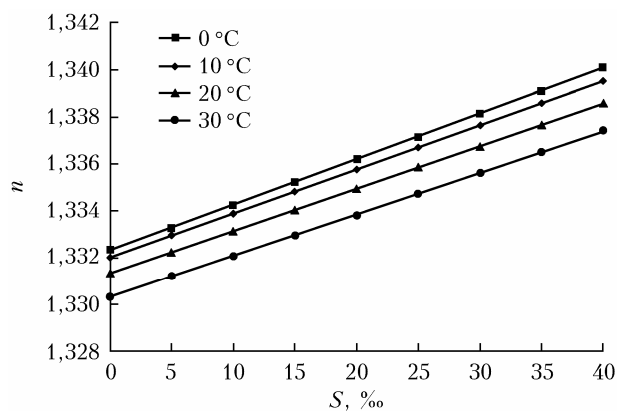


Рис. 1. Зависимость показателя преломления воды от солёности при температуре от 0 до 30 °C на длине волны 650 нм согласно [27]

Как видно на рис. 1, показатель преломления при фиксированной температуре линейно зависит от солёности:

$$n(S, t) = A_0(t) + A_1(t)S, \quad (7)$$

причем коэффициенты $A_0(t)$ и $A_1(t)$ нелинейно зависят от температуры. Поскольку гониометрические измерения обычно проводят в лабораторных условиях, выберем диапазон температур от 18 до 26 °C. Если найти зависимости коэффициентов $A_0(t)$, $A_1(t)$ от температуры в указанном диапазоне по данным [27] и аппроксимировать эти функции с помощью полиномов 2-й степени, то математическую модель показателя преломления можно представить в виде

$$n(S, t) = B_2 t^2 + B_1 t + B_0 + (C_2 t^2 + C_1 t + C_0)S, \quad (8)$$

где $B_0 = 1,332336$; $B_1 = -15,879365 \cdot 10^{-6}$; $B_2 = -1,793651 \cdot 10^{-6}$; $C_0 = 1,423094 \cdot 10^{-6}$; $C_1 = 1,423094 \cdot 10^{-6}$; $C_2 = 0,023214 \cdot 10^{-6}$.

Подобная модель обеспечивает требуемую погрешность аппроксимации Δn в диапазоне температур от 18 до 26 °C не более $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ (рис. 2), что на порядок меньше погрешности измерений показателя преломления.

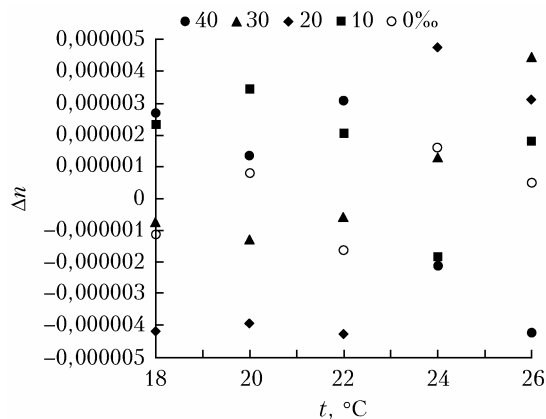


Рис. 2. Абсолютная погрешность аппроксимации экспериментальных данных, приведенных в [27], с помощью уравнения (8) в диапазоне температур от 18 до 26 °C

Измерив температуру и показатель преломления на $\lambda = 650$ нм, можно определить солёность по уравнению (8).

Заключение

Таким образом, с помощью дисперсионного анализа экспериментальных результатов доказано, что показатель преломления воды не зависит от ее солевого состава. Приведенное в статье уравнение, описывающее зависимость $n(S, t)$ для фиксированной длины волны, позволяет проводить расчет солёности воды по результатам измерений показателя преломления в диапазоне температур от 18 до 26 °C с погрешностью аппроксимации не более $\pm 5 \cdot 10^{-6}$. Аналогичным образом, используя данные Института океанографии им. Скриппса [27], можно найти

параметры аппроксимирующих полиномов для любой другой длины волны и диапазона температур. Однако для снижения погрешности измерений солености до уровня $\pm 0,03\%$ и ниже необходимо использовать прецизионные рефрактометры и термометры, а также более точные исходные данные для построения математической модели показателя преломления.

Благодарности. Работа выполнена с использованием оборудования ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений» (<http://vniiofi.ru>).

Список литературы

1. *Физическая география материков и океанов* / под общ. ред. А.М. Рябчикова. М.: Высш. школа, 1988. 592 с.
2. *Lyman J., Fleming R.* Composition of seawater // *J. Mar. Res.* 1940. N 2. P. 134–146.
3. *Forch C., Knudsen M., Sorensen S.P.* Berichte uber konstantenbestimmungen zur Aufstellung der hydrographischen Tabellen. D. Kgl. Danske Vidensk., Selsk., Skrifter, 6 Raekke Naturvidensk. OgMath. 1902. Afd. 12, H. 1. P. 1–151.
4. *РД 52.10.243-92* Руководство по химическому анализу морских вод. СПб.: Гидрометеониздат, 1993. 265 с.
5. *Cox R.A., Culkin F., Riley J.P.* The electrical conductivity // *Deep-Sea Res.* 1970. V. 4, N 17. P. 679–689.
6. *Millero F.J., Feistel R., Wright D.G., McDougall T.J.* The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale // *Deep-Sea Res.* 2008. Iss. 55. P. 50–72.
7. *International oceanographic tables.* Paris. Nat. Inst. Oceanogr. // Great Britain and UNESCO. 1966. 128 p.
8. *The practical salinity scale 1978 and international equation of State Seawater 1980.* URL: <https://salinometry.com/pss-78/> (last access: 3.09.2022).
9. *Забурдаев В.И.* Непостоянство солевого состава морской воды и достоверность косвенных измерений солености, плотности по электрической проводимости, температуре и давлению // *Мор. гидрофиз. журн.* 1985. № 4. С. 50–56.
10. *Thermodynamic equation of Seawater-2010 TEOS-10.* Canada, 2022. URL: <http://www.TEOS-10.org> (last access: 20.09.2022).
11. *McDougall T.J., Jacket D.R., Millero F.J.* A global algorithm for estimating Absolute Salinity // *Ocean Sci.* 2012. N 8. P. 1123–1134.
12. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. 343 с.
13. *Рефрактометрические методы в физико-химических измерениях* / под ред. Л.А. Конопелько. М.: Триумф, 2020. 208 с.
14. *Юрин А.И., Вишняков Г.Н., Минаев В.Л.* Измерение показателя преломления с помощью модифицированного метода постоянного отклонения // *Измерительная техника.* 2022. № 12. С. 35–39.
15. *Le Menn M., Grosso P., Delauney L., Podeur C., Brault P., Guillaume O.* Advances in measuring ocean salinity with an optical sensor // *Meas. Sci. Technol.* 2011. V. 22. P. 115202.
16. *Chen J., Guo W., Xia M., Li W., Yang K.* In situ measurement of seawater salinity with an optical refractometer based on total internal reflection method // *Opt. Express.* 2018. N 26. P. 25510–25523.
17. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука, 1973. 97 с.
18. *Millero F., Poisson A.* International one-atmosphere equation of state of seawater. *Deep-Sea Res. A.* 1981. V. 28, N 6. P. 625–629.
19. *Gritsenko I.V., Kovalev M.S., Stsepuro N.G., Gulina Yu.S., Krasin G.K., Gonchukov S.A., Kudryashov S.I.* The optical refractometry using transport-of-intensity equation // *Laser Phys. Lett.* 2022. V. 19. P. 076201.
20. *Вишняков Г.Н., Левин Г.Г., Корнышева С.В.* Государственный первичный эталон единицы показателя преломления // *Измерительная техника.* 2004. № 11. С. 3–6.
21. *Pavlov P.A., Filatov Yu.V., Zhuravleva I.B.* Calibration of rotary encoders with different interfaces by means of a dynamic goniometer // *Opt. Eng.* 2021. V. 60, N 7. P. 074105.
22. *Tilton L.W.* Prism Refractometry and Certain Goniometrical Requirements for Precision National Bureau of Standards, Gaithersairg, 1929.
23. *ISO 21395-1:2020* Optics and photonics – Test method for refractive index of optical glasses – Part 1: Minimum deviation method. International Organization for Standardization, 2020.
24. *Инерттех.* СПб., 2022. URL: <http://inertech-ltd.com/> (дата обращения: 20.09.2022).
25. *Джонсон Н., Лион Ф.* Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. Методы обработки данных. В 2-х т. М.: Мир, 1980. 274 с.
26. *Quan X., Fry E.S.* Empirical equation for the index of refraction of seawater // *Appl. Opt.* 1995. V. 34, N 18. P. 3477–3480.
27. *Austin R.W., Halikas G.* The Index of Refraction of Seawater. SIO Ref. N 76-1. La Jolla, California: Scripps Institution of Oceanography, 1976. P. A4–A21.

A.I. Yurin, G.N. Vishnyakov, V.L. Minaev. Seawater salinity estimation from measuring the refractive index.

Methods for measuring the salinity of seawater are considered. The results of an experimental study of samples of common and sea salt solutions with different salinity, poured into a hollow trihedral optical glass prism are presented. To measure the angles of refraction of light, a goniometric system was used, the minimum deviation method was implemented, which has a high accuracy of determining the refractive index. With dispersion analysis of experimental results, it is proved that the refractive index of water does not depend on its salt composition. An equation is suggested which describes the dependence of the refractive index on salinity and temperature for a fixed wavelength.