Kieler Meeresforschungen 22 (1966)

Aus dem Institut für Meereskunde der Universität Kiel

Die Bestimmung der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit von Seewasser bei wachsendem Druck mit Hilfe eines Nomogrammes

Von Gerold Siedler

Zusammenfassung: Für die Bestimmung der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von Seewasser mit dem hydrostatischen Druck wurde ein Nomogramm konstruiert, das eine schnelle Bearbeitung von in-situ-Messungen erlaubt. Die Konstruktion des Nomogrammes auf der Basis der Gleichungen von A. Bradshaw und K. E. Schleicher (1965) wird kurz beschrieben, die möglichen Fehler werden diskutiert.

The determination of the increase of electrical conductance of sea water with pressure by a nomograph (Summary): A nomograph has been constructed according to the equations of A. Bradshaw and K. E. Schleicher (1965). The increase of electrical conductance of sea water with pressure can thus be determined in a short time. The construction of the nomograph is explained, and possible errors are discussed.

The use of the nomograph can be done in the following way: The point representing the combination of a certain temperature with a certain salinity is projected vertically on the line representing a salinity of 35‰. The straight line between the point found by such a projection and the pressure point leads to the value K which is the percentage increase of electrical conductance.

Die Bestimmung des Salzgehaltes S und der Dichte des Seewassers erfolgt bei in-situ-Messungen und bei sehr genauen Laboratoriumsmessungen im allgemeinen indirekt über die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit L. Während bei Laboratoriumsmessungen der Druck im Rahmen der erforderlichen Genauigkeiten als konstant angesehen werden kann, ist man bei in-situ-Messungen gezwungen, den Druckeinfluß für verschiedene Tiefen zu berücksichtigen und die Meßgrößen auf Oberflächendruck zu reduzieren. Beim Vergleich der Meßergebnisse von geschöpften Proben und von in-situ-Geräten ist es umgekehrt häufig zweckmäßig, aus der Leitfähigkeit L_o bei Atmosphärendruck auf die Leitfähigkeit L_p beim Druck P einer bestimmten Wassersäule zu schließen. A. Bradshaw und K. E. Schleicher (1965) haben für die Temperaturen T = 0, 5, 10, 15, 20, 25°C, die Salzgehalte S = 31, 35, 39‰ und die Drucke P = 1723, 3446, 5169, 6892, 8615, 10338 dbar die Größe $\frac{L_p}{L_o}$ mit Hilfe einer Elektrodenmeßzelle, die sich in einem thermostatisierten Druckgefäß befand, bestimmt und für die prozentuale Zunahme $K = \left(\frac{L_p}{L_o} - 1\right) \cdot 100$ der elektrischen Leitfähigkeit mit dem Druck die folgende Näherungsformel Gl. (1) angegeben, die die Druckabhängigkeit mit einem maximalen Fehler entsprechend $\Delta S = \pm\ 0{,}005$‰ beschreibt.

$$K = [g(T) \cdot f(P) + h(P) \cdot j(T)] \cdot [1 + l(T) \cdot m(S)] \tag{1}$$

Dabei sind:

$$g(T) = 1{,}5192 - 4{,}5302 \cdot 10^{-2}\, T + 8{,}3089 \cdot 10^{-4}\, T^2 - 7{,}900 \cdot 10^{-6}\, T^3 \tag{2}$$

$$f(P) = 1{,}04200 \cdot 10^{-3}\, P - 3{,}3913 \cdot 10^{-8}\, P^2 + 3{,}300 \cdot 10^{-13}\, P^3 \tag{3}$$

$$h(P) = 4 \cdot 10^{-4} + 2{,}577 \cdot 10^{-5}\, P - 2{,}492 \cdot 10^{-9}\, P^2$$

$$j(T) = 1{,}000 - 1{,}535 \cdot 10^{-1}\, T + 8{,}276 \cdot 10^{-3}\, T^2 - 1{,}657 \cdot 10^{-4}\, T^3$$

$$(4) \qquad l(T) = 6{,}950 \cdot 10^{-3} - 7{,}6 \cdot 10^{-5}\, T,$$
$$(5) \qquad m(S) = 35{,}00 - S$$

Für Prüfungen von in-situ-Meßdaten und für eine Diskussion der Meßdaten unmittelbar nach der Messung an Bord von Forschungsschiffen wird ein Verfahren benötigt, das ohne langwierige Rechnung die Größe K liefert. In den geschilderten Anwendungsfällen kann meist auf die volle Ausnutzung der hohen Genauigkeit der Fundamentalbestimmungen verzichtet werden. Zu diesem Zweck läßt sich ein spezielles Nomogramm verwenden, das auf der Basis der Ergebnisse von BRADSHAW und SCHLEICHER konstruiert wurde.

Vernächlässigt man in Gl. (1) das kleine Produkt $h(P) \cdot j(T)$, so läßt sich für ausgewählte Salzgehalte S_0 schreiben:

$$(6) \qquad K(T, P, S_0) = G(T, S) \cdot f(P)$$
$$\text{mit } G(T, S) = g(T) \cdot [1 + l[T) \cdot m(S)]$$

Daraus folgt:

$$\lg G + \lg f - \lg K = 0$$

bzw. mit den willkürlichen Konstanten A und B:

$$(7) \qquad (\lg G - A) + (\lg f + A - B) - (\lg K - B) = 0$$

Eine Summe aus drei derartigen Funktionen läßt sich in Form eines Nomogramms darstellen, das aus drei parallelen Geraden g_1, g_2 und g_3 mit dem Abstand a_1 zwischen g_1 und g_2 und dem Abstand a_3 zwischen g_2 und g_3 besteht (vgl. H. ATHEN 1956). Als Bedingung für die Fluchtgerade gilt dabei:

$$(8) \qquad a_3\, g_1 - (a_1 + a_3)\, g_2 - a_1\, g_3 = 0$$

Der Vergleich der Gl. (7) und (8) ergibt:

$$(9) \qquad g_1 = \frac{1}{a_3} (\lg G - A)$$

$$(10) \qquad g_2 = -\frac{1}{a_1 + a_3} (\lg f + A - B)$$

$$(11) \qquad g_3 = -\frac{1}{a_1} (\lg K - B)$$

Aus den Gln. (2) bis (5) ergeben sich als zweckmäßige Bereiche:

$10^{-5} \leq K \leq 10$ $\qquad$ $0{,}5 \leq G \leq 2$

Setzt man:

$g_3 = 0$ für $K = 10^{-1}$ $\qquad$ $g_1 = 0$ für $G = 2$

$g_3 = 2$ für $K = 10$ $\qquad$ $g_1 = 2$ für $G = 0{,}5$

so folgt:

$A = 0{,}3010$ $\qquad$ $a_1 = -1$

$B = -1$ $\qquad$ $a_3 = -0{,}3010$

Setzt man 2 Einheiten von g_1 bzw. a_1 gleich 25 cm, so folgt nach den Gln. (9) bis (11):

$$(12) \qquad g_1 = -\frac{25}{0{,}3010} (\lg G - 0{,}3010)\ \text{cm} \qquad a_1 = -25\ \text{cm}$$

(13) $$g_2 = \frac{25}{1{,}3010}(\lg f + 1{,}3010)\ \text{cm} \qquad a_3 = -7{,}525\ \text{cm}$$

(14) $$g_3 = 25\,(\lg K + 1)\ \text{cm}$$

Für $S_0 = 35^0/_{00}$ ist das Nomogramm (siehe Beilage) nach den Gln. (12), (13) und (14) berechnet und gezeichnet worden. Ergänzend wurde G für $S_0 = 31^0/_{00}$ und $S = 39^0/_{00}$ bestimmt und in einem salzgehaltsproportionalen Abstand von G ($35^0/_{00}$) eingezeichnet. Die Benutzung des Nomogramms hat in der Weise zu erfolgen, daß für die vorliegende Kombination von Temperatur und Salzgehalt der zugehörige Punkt aufgesucht und senkrecht auf die Gerade für $S = 35^0/_{00}$ projiziert wird. Die Gerade zwischen dem so gefundenen Punkt und dem entsprechenden Punkt auf der Geraden für P schneidet die Gerade für K beim gesuchten Wert. Das Verfahren ist bei grober Kenntnis des Salzgehaltes anwendbar, da S den Wert K, wie man dem Nomogramm unmittelbar entnimmt, im Rahmen der im offenen Ozean auftretenden Salzgehaltsvariationen nur wenig beeinflußt. Es muß besonders darauf hingewiesen werden, daß die Gültigkeit der Gl. (1) auch für Temperaturen zwischen -2 und 0°C und für Drucke zwischen 10338 und 11000 dbar angenommen wurde. Die Annahme ist im Rahmen der im Anschluß zu diskutierenden Genauigkeiten zwar mit großer Wahrscheinlichkeit berechtigt, jedoch nicht durch Messungen belegt.

Es ist angebracht, die Größe der Fehler zu untersuchen, die bei dem hier gezeigten Verfahren zusätzlich neben den Meßfehlern der Fundamentalbestimmungen auftreten. Die Vernachlässigung des Produktes $h\,(P) \cdot j\,(T)$ beim Übergang von Gl. (1) zu Gl. (6) ergibt etwas zu niedrige Werte von K, deren Abweichung einige $10^{-2}\,\%$ beträgt und bei den niedrigsten Temperaturen und $P \approx 5000$ dbar ein Maximum bei ca. $7 \cdot 10^{-2}\,\%$ erreicht. Zeichen- und Ablesefehler lassen sich abschätzen. Nimmt man eine Zeichen- und Ableseunsicherheit von maximal $\pm$ 0,3 mm an, so folgt ein maximaler Ablesefehler auf der Geraden g_3 für K von ca. $\pm$ 1,5 mm. Der resultierende absolute Fehler von K durch diese Ursache wächst für zunehmendes K und liegt zwischen $\pm\, 0{,}2 \cdot 10^{-2}\,\%$ und $20 \cdot 10^{-2}\,\%$.

Probeablesungen zeigten, daß die tatsächlichen Gesamtabweichungen der abgelesenen K gegenüber den Werten nach Gl. (1) für $S_0 = 35^0/_{00}$ zwischen $-10 \cdot 10^{-2}\,\%$ und $+3 \cdot 10^{-2}\,\%$ und für $S_0 = 31$ bzw. $39^0/_{00}$ zwischen $-25 \cdot 10^{-2}\,\%$ und $+3 \cdot 10^{-2}\,\%$ lagen. Im allgemeinen ist mit einem Fehler der Größenordnung $\pm\, 10^{-1}\,\%$ zu rechnen, der bei L = 50 mS/cm einem Leitfähigkeitsfehler von $\pm$ 0,05 mS/cm entspricht. Für $T > 5$°C und $P < 2000$ dbar ergibt sich ein Fehler von $\pm$ 0,02 mS/cm.

Herrn cand. rer. nat. R. FUHRMANN sei an dieser Stelle für seine Unterstützung bei der Berechnung des Nomogramms gedankt.

Literaturverzeichnis

ATHEN, H. (1956): Nomographie. Frankfurt/M. — BRADSHAW, A., SCHLEICHER, K.E. (1965): The effect of pressure on the electrical conductance ofsea water. Deep-Sea Research, 12, 151—162.

Berichtigung

zu G. Siedler

Die Bestimmung der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit von Seewasser bei wachsendem Druck mit Hilfe eines Nomogrammes

Der letzte Absatz soll lauten:

Probeablesungen zeigten, daß die tatsächlichen Gesamtabweichungen der abgelesenen K gegenüber den Werten nach Gl. (1) für $S_0 = 35^0/_{00}$ zwischen $-10 \cdot 10^{-2}\,\%$ und $+3 \cdot 10^{-2}\,\%$ und für $S_0 = 31$ bzw. $39^0/_{00}$ zwischen $-25 \cdot 10^{-2}\,\%$ und $+3 \cdot 10^{-2}\,\%$ lagen. Im allgemeinen ist mit einem Fehler von $\pm 10^{-2}$ bis $\pm 10^{-1}\,\%$ zu rechnen, der bei $L = 50$ mS/cm einem Fehler von $\pm 0{,}005$ bis $\pm 0{,}05$ mS/cm entspricht. Für $P < 2000$ dbar ergibt sich ein Fehler von $\pm 0{,}01$ mS/cm.