

Giới thiệu thang độ muối thực 1978 và khả năng ứng dụng

Trịnh Thị Lê Hà*

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 15 tháng 7 năm 2012

Tóm tắt. Có thể nói, lịch sử nghiên cứu về độ muối và các phương pháp xác định nó đã trải dài từ đầu thế kỷ 20 đến tận bây giờ. Những vướng mắc nảy sinh trong suốt quá trình đó đã lần lượt được các nhà nghiên cứu trên thế giới đem ra bàn luận, đặc biệt là vấn đề liên quan đến việc giảm bớt các số liệu quan trắc hiện trường bao gồm độ dẫn, nhiệt độ và độ sâu. Sự ra đời của thang độ muối thực 1978 là một nỗ lực của các nhà nghiên cứu nhằm để giải quyết vấn đề này và nó đã được cộng đồng quốc tế công nhận. Cơ sở của thang độ muối mới là một phương trình liên quan đến tỉ số độ dẫn giữa mẫu nước biển và dung dịch KCL tiêu chuẩn ở cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất ($t = 15^{\circ}\text{C}$ và $p = 0\text{dbar}$). Các mẫu được sử dụng để xây dựng phương trình đều là các mẫu nước biển được pha loãng bằng nước cất và cho bay hơi theo trọng lượng. Cuối cùng là bộ phương trình được dùng để giảm bớt các số liệu độ dẫn, nhiệt độ, độ sâu thực đo và những đánh giá về khả năng ứng dụng của nó trong thực tế.

Từ khóa: độ muối thực, tỉ số dẫn, số liệu thực đo, máy đo hiện trường.

1. Mở đầu

Theo khái niệm ban đầu, độ muối được hiểu là khối lượng muối có trong một đơn vị khối lượng nước biển và giá trị độ muối này được gọi là độ muối tuyệt đối hay toàn phần (S_A). Để xác định giá trị của độ muối tuyệt đối không thể chỉ dựa vào một phép đo đơn giản. Cách xác định duy nhất nhưng cũng tốn kém nhiều thời gian nhất đó là các phương pháp phân tích hóa học chi tiết và đầy đủ. Vì vậy, các giá trị độ muối tuyệt đối đo được chỉ mang tính chất tham khảo và những thủ tục để thu được giá trị chính xác thì không phù hợp với việc sử dụng thường

xuyên, nhất là khi số lượng mẫu cần phân tích tương đối lớn.

Năm 1889, Hội đồng Quốc tế về khảo sát biển đã đề cử Knudsen giữ chức chủ tịch của Ủy ban nghiên cứu các vấn đề về độ muối và mật độ nước biển. Nhiệm vụ của Ủy ban này là tìm ra một phương pháp xác định độ muối thích hợp. Theo đó, các nhà nghiên cứu đã cố gắng xác định được giá trị nồng độ muối bằng cách cho nước biển bay hơi bằng nung nóng kết hợp với sấy khô mẫu đơn giản để thu được giá trị trọng lượng của nó. Nhưng chính quá trình sấy khô lại làm cho giá trị trọng lượng bị thay đổi do sự mất đi của các hợp phần dễ bay hơi và tính ẩm của cặn mẫu. Để khắc phục nhược điểm này, một giải pháp được đưa ra, các mẫu nước biển sẽ được cho bay hơi và sấy khô đến trọng

* ĐT: 84-988243503.
E-mail: hatl@vnu.edu.vn

lượng không đổi ở 480⁰C sau khi đã được xử lý bằng axit clohydric. Trên cơ sở đó, Forch, Knudsen và Sorenen [1] định nghĩa độ muối như là “tổng khối lượng các chất rắn tính theo g có trong 1kg nước biển khi tất cả các thành phần cacbonat chuyển thành oxyt, tất cả brom và iot được thay thế bằng clo và tất cả các chất hữu cơ bị oxy hóa”. Mặc dù vậy, giải pháp này vẫn chưa đáp ứng được yêu cầu đơn giản về mặt kỹ thuật và cũng không dễ để thực hiện trên tàu.

Dựa trên giả thiết về tính bất biến của các tỉ số ion trong nước biển, các nhà nghiên cứu đề xuất lấy “độ clo” để xác định độ muối trong nước biển. Độ clo sẽ được xác định bằng phương pháp chuẩn độ đơn giản theo thể tích có sử dụng nitorat bạc và được biểu diễn theo trọng lượng g của clorua có trong 1g nước biển khi tất cả bromua và iotua được thay thế bằng clorua. Áp dụng cách xác định này Knudsen và các đồng nghiệp đã tiến hành đo đạc các mẫu nước tầng mặt lấy từ Baltic, Địa Trung Hải, Biển Đỏ và Bắc Đại Tây Dương, sau đó dựa trên kết quả so sánh 9 giá trị độ muối và độ clo, họ đã đề xuất một biểu thức tính như sau:

$$S_{\text{‰}} = 0,03 + 1,805 Cl_{\text{‰}} \quad (1)$$

Công thức này đã được các nhà hải dương học sử dụng trong suốt 65 năm sau đó. Tuy nhiên, việc chuyển các kết quả chuẩn độ thành độ clo yêu cầu phải biết về trọng lượng nguyên tử và bản thân các kết quả chuẩn độ có thể bị thay đổi khi độ chính xác của các dụng cụ thí nghiệm được nâng cao. Do vậy, để thu được các kết quả chuẩn độ chính xác phải phụ thuộc vào việc tham khảo các tiêu chuẩn được xây dựng dựa trên nước biển tự nhiên Copenhagen. Với mong muốn giải phóng sự phụ thuộc của độ clo vào việc lưu trữ nước biển tự nhiên ở Copenhagen, Jacobsen và Knudsen [2] đã xây dựng một định nghĩa mới về độ clo theo khối lượng bạc cần để kết tủa hoàn toàn các halogen có trong 0,3285234kg mẫu nước biển.

Từ các định nghĩa trên có thể thấy tính chất căn bản của độ muối và độ clo trong nước biển là ngang nhau trong khi quá trình pha loãng các mẫu chỉ nghiêng về độ clo và (1) không cho phép biểu diễn hai biến cùng lúc. Điều này khiến cho bản thân các định nghĩa trên trở nên mâu thuẫn. Một ví dụ điển hình, với độ Clo bằng 0‰, một mẫu vẫn có độ muối là 0,03‰ nếu tính theo (1). Vậy với các mẫu có giá trị độ muối thấp hơn 0,03‰ thì (1) sẽ không tương thích và phương pháp xác định độ muối theo chuẩn độ độ clo vẫn chưa thực sự phù hợp.

Để xây dựng (1), Knudsen đã lấy các mẫu nước biển Baltic làm mẫu có độ muối thấp. Baltic là vùng biển chịu ảnh hưởng mạnh của các dòng chảy từ lục địa nên tỉ số các ion trong nước biển cũng chịu ảnh hưởng của sự chi phối này. Xét theo (1), việc lấy một ion, cụ thể là clo để đại diện cho toàn bộ hàm lượng ion trong nước biển trong điều kiện biển Baltic là hoàn toàn không hợp lý. Nhiều năm sau đó, các nhà nghiên cứu phát hiện ra rằng, phương trình biểu diễn độ muối theo độ Cl của Knudsen chỉ là một ví dụ cụ thể của phương trình tổng quát:

$$S = a + bCl \quad (2)$$

Trong đó a và b là hằng số, một vài giá trị của a và b cho các vùng nước kín khác nhau đã được Tsurikova và Tsurikov [3] xác định, còn đối với trường hợp nước biển Baltic, theo Millero và Kremling [4], giá trị của những hằng số này biến đổi theo cả thời gian và không gian.

2. Độ clo và độ dẫn điện

Độ dẫn điện của nước biển đã được sử dụng kết hợp nhiệt độ để xác định độ muối từ năm 1930 [5], nhưng khi đó độ chính xác của các đồng hồ đo độ muối dựa trên nguyên lý này còn rất hạn chế. Sự ra đời của các dụng cụ đo độ muối có gắn bộ chế hòa nhiệt tại viện Hải

ương học Woods Hole, thuộc đại học tổng hợp Washington và viện Hải dương học Quốc gia Anh (N.I.O., bây giờ là viện Khoa học Hải dương) vào giữa năm 1955 và 1959 đã cho những kết quả có độ lệch chuẩn khoảng 0,005%. Đến năm 1961, những máy đo thương mại với kích thước nhỏ gọn, không sử dụng bộ chế hòa nhiệt đã xuất hiện. Những máy này ứng dụng chế độ đèn bù điện để giải quyết sự chênh lệch nhiệt độ giữa các mẫu đo và mẫu được dùng để chuẩn thiết bị là nước biển Copenhagen. Kết quả thu được là tỉ số dẫn, nhiệt độ và độ muối được tính tương ứng theo Thomas, Thompson và Utterback [6]. Tuy nhiên, theo Cox [7] giá trị độ muối ngoại suy từ các giá trị đo của máy vẫn tồn tại một sai số khi nhiệt độ lên tới 15°C, kể cả sau khi đã được hiệu chỉnh. Dem so sánh các giá trị độ muối này với các giá trị độ muối được tính theo (1) qua độ clo cho thấy có một sự chênh lệch lớn.

Để xem xét vấn đề này, một lần nữa Hội đồng quốc tế về khảo sát Biển đề nghị thành lập Nhóm nghiên cứu Quốc tế và nhóm họp đầu tiên đã được tổ chức vào tháng 5 năm 1962 dưới sự tài trợ của UNESCO, ICES, IAPSO và SCOR. Nhiều năm sau, Nhóm nghiên cứu này đã phát triển thành Hội đồng tác giả các bảng Hải dương học và các tiêu chuẩn về Hải dương (JPOST). Nằm trong khuôn khổ các hoạt động của Nhóm, Cox và các đồng nghiệp ở N.I.O đã tiến hành so sánh các giá trị mật độ, độ clo và độ muối tính theo tỉ số dẫn của nhiều mẫu khác nhau. Kết quả cho thấy, đối với một giá trị mật độ hoặc tỉ số dẫn cho trước, độ clo có sự biến đổi đến 0,03%, đối với một giá trị mật độ cho trước, tỉ số dẫn chỉ biến đổi khoảng 0,004% tương ứng với độ clo. Điều này cũng có nghĩa, dựa vào các số đo độ dẫn, mật độ có thể được dự báo chính xác hơn so với dựa vào độ clo. Vì các giá trị mật độ có mối liên hệ mật thiết với độ muối nên nghiên cứu này cũng

mở ra một khả năng mới cho việc xác định độ muối.

Do tính nhạy cảm của các giá trị độ dẫn đối với mọi biến đổi của các ion trong nước biển nên trong các dữ liệu đo độ dẫn - mật độ xuất hiện sự rời rạc nhỏ. Trái lại, chỉ một vài ion đặc biệt có sự thay đổi mới tác động đến độ clo. Dựa vào độ dẫn từ mật độ, có thể theo dõi sự biến đổi của nồng độ ion trong nước biển. Trong khi chỉ một sự trao đổi của một vài ion đã ảnh hưởng mạnh đến mật độ thì với độ clo vẫn không đổi.

JPOTS đã từng bàn đến việc loại bỏ khái niệm độ muối ra khỏi Hải dương học, nhưng nhanh chóng nhận ra điều này là không thực tế. Khái niệm nồng độ muối trong nước biển là rất thực, nhất là đối với các nghiên cứu trong lĩnh vực hóa sinh. Đối với nhiều nghiên cứu thực tiễn khác, độ muối còn được xem như là một yếu tố căn bản. Riêng đối với các nghiên cứu Hải dương học, độ muối cần được định nghĩa lại để đảm bảo tính chất cố hữu của nó trong nước biển. Do đó độ muối sẽ được định nghĩa theo mật độ thông qua biểu thức sau:

$$S = 1,80655 Cl \quad (3)$$

Biểu thức này tương đương với (1) khi $S = 35\%$. Dựa vào các giá trị mật độ và độ clo xác định, sử dụng (3) có thể tính được độ muối của một mẫu nước biển bất kỳ. Mối quan hệ số học giữa độ muối - mật độ và phương trình biểu diễn của chúng có thể được sử dụng như là một định nghĩa về độ muối. Xét theo tỉ số độ dẫn, các nhà nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, độ muối có mối tương quan với tỉ số độ dẫn ở 15°C và các kết quả nghiên cứu sau này đã cung cấp cách xác định đối với mật độ.

Nhìn lại tất cả các định nghĩa về độ muối cho thấy một điều, chưa có một giải pháp nào đối với vấn đề về ảnh hưởng của sự thay đổi ion đến những biến đổi tương quan độ clo - độ

muối - mật độ. Mặc dù biểu thức (3) cho một định nghĩa về độ muối, nhưng khi xét riêng các mối quan hệ độ muối - mật độ và độ muối - tỉ số dẫn lại đưa đến những định nghĩa khác. Những định nghĩa này về cơ bản không tương thích với nhau, nhưng vẫn có thể gặp sự tương thích ở đâu đó đối với một vài bộ tỉ số ion đặc biệt. Trong hai mối quan hệ trên, mối quan hệ độ muối - mật độ còn ít được biết nhất, mặc dù đã có những công trình khoa học lớn về vấn đề này được xuất bản như. Đối với quan hệ độ muối - tỉ số dẫn, các nhà nghiên cứu đã áp dụng mối tương quan thực nghiệm giữa độ clo với tỉ số dẫn của mẫu nước biển ở 15°C với mẫu nước biển tiêu chuẩn Copenhagen để thế vào (3) và thu được:

$$S_{\infty} = -0,08996 + 28,29729 R_{15} + 12,80832 R_{15}^2 - 10,67869 R_{15}^3 + 5,98624 R_{15}^4 - 1,32311 R_{15}^5 \quad (4)$$

$$R_{15} = \frac{C(S,15,0)}{C(35,15,0)}$$

Trong đó $C(S,15,0)$ là độ dẫn của mẫu nước biển ở 15°C và áp suất khí quyển tiêu chuẩn có độ muối được xác định theo (3), $C(35,15,0)$ là độ dẫn của nước biển tiêu chuẩn Copenhagen.

Nhằm mục đích tiếp cận các giá trị đo “trung bình” trong đại dương thực, Cox và các đồng nghiệp đã sử dụng nước biển tự nhiên trộn và không trộn trong các nghiên cứu của mình. Đối với các yêu cầu độ muối thấp, họ lấy nước biển Baltic. Đối với các yêu cầu có độ muối cao hơn họ lấy nước biển Địa Trung Hải và Biển Đỏ. Để tạo ra các mẫu có độ muối trung gian, họ đã trộn nước biển Baltic với Biển Đỏ. Sau đó, lấy các giá trị đo độ dẫn tuyệt đối thay cho các giá trị độ dẫn ở 15°C để xây dựng tương quan với độ muối. Một mặt, giải phóng được việc lưu trữ các mẫu nước và việc tham khảo các giá trị tiêu chuẩn về tỉ số ion. Mặt khác, đòi hỏi nước biển tiêu chuẩn Copenhagen phải có thêm các ghi chú về giá trị độ dẫn tuyệt

đối và độ clo để có thể tính toán được các giá trị tỉ số khi dùng nó chuẩn hóa các đồng hồ đo và nhập trực tiếp vào (4). Tuy nhiên, bất kỳ một sai khác nào giữa tỉ số ion trong mẫu nước và mẫu nước chuẩn cũng làm cho (3) và (4) không tương thích với nhau.

Mong muốn tạo ra một tiêu chuẩn không bị phụ thuộc vào việc lưu trữ các mẫu có ý nghĩa rất thực tế. Trước đó, chưa một nghiên cứu nào đề cập đến việc lấy các giá trị độ dẫn tuyệt đối làm cơ sở tính toán độ muối. Đơn giản vì đây là một đại lượng khó xác định, để xác định được yêu cầu phải biết giá trị độ dẫn tuyệt đối của mẫu thử. Trong khi giá trị độ dẫn của mẫu tiêu chuẩn không cần phải xác định vì đó là một hằng số (xem phần sau). Hơn nữa, các thiết bị đo độ dẫn toàn phần với độ chính xác cho phép vào thời điểm đó mới chỉ xuất hiện ở một viện nghiên cứu và là những thiết bị thủ công nên khó để trở thành sản phẩm thương mại. Đối với trường hợp này, các nhà nghiên cứu đã lựa chọn KCL làm dung dịch tiêu chuẩn. Bằng phương pháp cân trọng lượng họ có thể xác định được hàm lượng của KCL trong một dung dịch có nồng độ cố định. Phương pháp cân trọng lượng là một quy trình kỹ thuật đã được xây dựng hoàn thiện. Sự chính xác của nó thường nằm trên cả yêu cầu nhờ sự ra đời của các thiết bị tiên tiến như cân tiểu ly.

Các nghiên cứu của Cox và đồng nghiệp đã dẫn đến sự xuất bản của các bảng Hải dương học Quốc tế [8], trong đó độ muối được biểu diễn như một hàm của tỉ số dẫn trên 10°C và một báo cáo về “định nghĩa lại độ muối” do Wooster, Lee và Dietrich thực hiện [9]. Theo đó, nhóm nghiên cứu của Cox đề nghị chấp nhận định nghĩa độ muối theo (3) và (4) nhưng trong các bảng tiêu chuẩn lại chỉ cung cấp một bộ cơ sở dữ liệu dành cho việc sử dụng các đồng hồ độ muối trong phòng thí nghiệm.

Cùng thời điểm các bảng Hải dương học Quốc tế được xuất bản, các máy đo thương mại hiện trường cũng đi vào hoạt động, ngay lập tức một vấn đề nảy sinh. Đa số các giá trị thu được từ thiết bị mới đều ở nhiệt độ dưới 10°C, vậy làm thế nào để ngoại suy ra các tỉ số dẫn ứng với các giá trị đó? Một công trình nghiên cứu nhằm tìm ra câu trả lời đã được ủy nhiệm cho Brown và Allentoft, thuộc Cơ quan nghiên cứu Hải Quân Mỹ thực hiện [10]. Họ đã tiến hành thu thập các mẫu nước biển ở khắp nơi trên thế giới có độ muối xác định là 35‰ và có tỉ số dẫn đồng nhất với nước biển Copenhagen 35‰. Điều này không có nghĩa, các mẫu đó có khối lượng muối trên 1kg nước biển giống với nước tiêu chuẩn và cũng không có nghĩa chúng có độ clo tương ứng với nước biển tiêu chuẩn. Sau đó, các nhà nghiên cứu đem pha loãng các mẫu theo trọng lượng với nước cất rồi cho bay hơi đến trọng lượng xác định độ muối và đo tỉ số dẫn theo hàm nhiệt độ trong khoảng từ 0°C đến 30°C. Các kết quả thu được dù không tính tới các sai số thiết bị cũng không thể tương ứng chính xác với các kết quả của Cox, Culkin và Rilley [11]. Do vậy, tồn tại một sự tách biệt giữa các giá trị độ muối đã xác định từ các nghiên cứu khác nhau.

Các nhà hải dương học đã sử dụng kết hợp việc lấy mẫu đồng thời với thời điểm đo bằng cách gắn các chai lấy mẫu vào cáp treo của máy đo hiện trường. Số liệu phân tích của các mẫu bằng đồng hồ đo được lấy làm cơ sở cho việc hiệu chỉnh các số liệu thực đo. Đối với các số liệu đo bằng đồng hồ, có thể dựa vào các bảng Hải dương học Quốc tế, đối với các số liệu đo bằng máy thì không thể. Các nhà hải dương học đã phải sử dụng kết quả nghiên cứu của Brown và Allentoft để xác định số liệu độ muối. Kết quả là sự kết hợp gượng ép giữa hai tập số liệu mà cả hai đều chưa thực sự thỏa mãn. Những phương trình biểu diễn thích hợp nhất, giải

quyết xung đột này vẫn cho các giá trị sai số độ muối lên tới 0,005‰ đối với nước đại dương và 0,02‰ đối với nước biển ven bờ với cùng số liệu đầu vào [12, 13]. Một sự bế tắc đã và đang tồn tại khi so sánh các dữ liệu độ muối từ hai viện Hải dương học lớn trên thế giới. Bản thân các tập dữ liệu còn chưa có sự đồng nhất đối với các giá trị độ muối ở vùng nước lạnh. Các sai số hệ thống đã được phát hiện ra ở các giá trị nhiệt độ quanh điểm đóng băng.

3. Thang độ muối 1978 và phương pháp xác định

Tại cuộc họp của JPOTS vào năm 1975, công trình nghiên cứu chính thức về cơ sở chuyển đổi các số liệu thực đo thành độ muối đã được trình bày (sau này đã được xuất bản thành sách) [14], sau đó nhiều báo cáo chuyên đề liên quan khác đã được hoàn tất và gửi tới các thành viên của JPOTS vào năm 1977.

Sau khi xem xét kỹ vấn đề mà các báo cáo đưa ra, các nhà nghiên cứu đi đến một kết luận, cần phải định nghĩa lại độ muối để loại bỏ những điều còn chưa rõ ràng thay cho việc tập trung vào sửa chữa các phương trình và giải quyết các sai số thiết bị. Thang độ muối thực 1978 được giới thiệu được như là một định nghĩa lại về độ muối.

Thực tế không có một giải pháp độc nhất nào về vấn đề độ muối. Theo Lewis và Perkin [14], bất kỳ một định nghĩa nào có giá trị sử dụng phải đáp ứng ít nhất 3 điều kiện :

(1) Độ muối đó phải có khả năng tái xuất được trong các phòng thí nghiệm lớn trên thế giới với mọi nồng độ ion tương ứng với nồng độ ion của nước biển cho độ muối

(2) Độ muối đó phải thể hiện được là một tính chất cố hữu trong nước biển

(3) Dựa vào độ muối đó có thể tính toán được những sai số mật độ trong một khối nước biển ở giới hạn cho phép.

Chiều theo những điều kiện này, sử dụng thang độ muối được xác định theo “tỉ số dẫn” sẽ tốt hơn sử dụng thang “độ clo” để xác định mật độ nước biển. Nghiên cứu của Farland [15] cũng chỉ ra rằng, các kết quả được thao tác bằng tay như độ clo bao giờ cũng kém chính xác hơn các kết quả được thao tác bằng máy như độ dẫn.

Để loại bỏ những bất cập còn tồn tại trong (3) và (4) khi xuất hiện sự thay đổi của tỉ số ion, thang độ muối thực 1978 đã sử dụng mối quan hệ giữa tỉ số dẫn và độ muối thay cho mối quan hệ giữa độ clo và độ muối. Theo đó, các mẫu có cùng tỉ số dẫn sẽ có cùng độ muối, một mẫu nước biển tiêu chuẩn có độ muối thực là 35‰ sẽ có tỉ số dẫn đồng nhất ở 15°C với dung dịch KCl tiêu chuẩn có chứa 32,4356g KCl trong 1kg dung dịch.

Độ muối thực (S_p), theo thang độ muối thực 1978 (UNESCO, 1981 & 1983) sẽ được tính theo tỉ số dẫn K_{15} dựa trên biểu thức:

$$S_p = \sum_{i=0}^5 a_i (K_{15})^{i/2} \text{ với } K_{15} = \frac{C(S_p, 15, 0)}{C(KCl, 15, 0)} \quad (1)$$

Trong đó $C(S_p, 15, 0)$ là độ dẫn của mẫu nước biển ở 15°C và áp suất khí quyển, $C(KCl, 15, 0)$ là độ dẫn của dung dịch KCl tiêu chuẩn và giá trị này bằng $4,2914 \text{ Sm}^{-1}$ (không cần phải xác định). K_{15} là giá trị tỉ số nên S_p không có thứ nguyên, với $K_{15} = 1$ ta có $S_p = 35$.

a_i là các hệ số thực nghiệm, được xác định dựa trên những mẫu nước biển tiêu chuẩn pha loãng và cho bay hơi theo trọng lượng. Các giá trị của a_i được cho như trong bảng 1 (tổng của sáu hệ số a_i bằng 35, còn tổng của sáu hệ số b_i bằng 0).

Bảng 1. Bảng giá trị thực nghiệm của các hệ số

i	a_i	b_i	c_i	d_i	e_i
0	0,0080	0,0005	$6,766097 \times 10^{-1}$		
1	-0,1629	-0,0056	$2,00564 \times 10^{-2}$	$3,426 \times 10^{-2}$	$2,070 \times 10^{-5}$
2	25,3851	-0,0066	$1,104259 \times 10^{-4}$	$4,464 \times 10^{-4}$	$-6,370 \times 10^{-10}$
3	14,0941	-0,0375	$-6,9698 \times 10^{-7}$	$4,215 \times 10^{-1}$	$3,989 \times 10^{-15}$
4	-7,0261	0,0636	$1,0031 \times 10^{-9}$	$-3,107 \times 10^{-3}$	
5	2,7081	-0,0144			

Việc sử dụng các mẫu nước tiêu chuẩn thay cho dung dịch KCl để chuẩn hóa các đồng hồ độ muối luôn được khuyến khích vì các mẫu nước có nhiệt độ gần với nước biển tự nhiên. Dựa trên các nghiên cứu về hệ số nhiệt của tỉ số dẫn, sự sai khác nhiệt độ giữa dung dịch chuẩn và các mẫu đo được chấp nhận, nhưng không nên vượt quá 3°C. Bất kỳ mẫu nước biển nào có tỉ số dẫn ở 15°C đồng nhất với dung dịch KCl

tiêu chuẩn đều có thể được xem là tương ứng với $C(KCl, 15, 0)$.

Tuy nhiên, để đáp ứng các yêu cầu thực tế trong khảo sát và nghiên cứu biển, UNESCO (1983) đã đề xuất bộ phương trình tính toán độ muối thực dựa trên các số liệu thực đo của môi trường biển, bao gồm áp suất, nhiệt độ, độ dẫn từ các máy đo hiện trường. Mục đích, để giảm bớt việc lưu trữ các số liệu quan trắc đồng bộ.

Bộ phương trình này bao gồm các công thức nhằm chuyển đổi các giá trị độ dẫn thực đo thành độ muối thực 1978 với những ảnh hưởng

$$R = \frac{C(S_p, t, p)}{C(35, t, 0)} = \frac{C(S_p, t, p)}{C(S_p, t, 0)} \times \frac{C(S_p, t, 0)}{C(35, t, 0)} \times \frac{C(35, t, 0)}{C(35, 15, 0)} = R_p \cdot R_t \cdot r_t \quad (2)$$

Trong đó, R là tỉ số dẫn, $C(S_p, t, p)$ là giá trị độ dẫn thực đo, $C(35, 15, 0)$ là độ dẫn điện của mẫu nước biển tiêu chuẩn và giá trị này bằng với độ dẫn của dung dịch KCl tiêu chuẩn.

Các yếu tố r_t và R_t được xác định theo phương trình thực nghiệm dựa trên các hệ số như trong bảng 1 với các biến tương ứng là t và t, p, R :

$$r_t = \sum_{i=0}^4 c_i t^i \quad (3)$$

$$R_p = 1 + \frac{\sum_{i=1}^3 e_i p_i}{1 + d_1 t + d_2 t^2 + R_{t3} + d_4 t} \quad (4)$$

Sai số độ muối tiêu chuẩn của (3) là 0,0013‰ và của (4) là 0,0004‰.

Như vậy, với các giá trị thực đo đã biết, có thể tính được R, R_p, r_t và suy ra R_t theo biểu thức:

$$R_t = \frac{R}{R_p r_t} \quad (5)$$

Tại $t = 15^\circ\text{C}$, R_t tương ứng với K_{15} và S_p được xác định theo (1). Tại các điều kiện $t \neq 15^\circ\text{C}$, S_p sẽ được xác định theo R_t với $k = 0,0162$:

$$S_p = \sum_{i=0}^5 a_i (R_t)^{i/2} + \frac{(t-15)}{1+k(t-15)} \sum_{i=0}^5 b_i (R_t)^{i/2} \quad (6)$$

Cả (1) và (6) chỉ đúng với các giá trị nằm trong khoảng $2 < S_p < 42$, ngoài khoảng giá trị này S_p có thể được xác định trực tiếp bằng việc pha loãng các mẫu nước biển với nước tinh khiết và cho bay hơi hoặc có thể được ước tính theo các phương trình độ muối thực mở rộng

tương ứng của nhiệt độ và áp suất tại thời điểm đo không vượt quá các giới hạn $-2^\circ\text{C} \leq t \leq 35^\circ\text{C}$; $0 \text{ dbar} \leq p \leq 10.000 \text{ dbar}$.

của Hill & nnk [16] đối với độ muối nằm trong khoảng $0 < S_p < 2$ (phần này sẽ được giới thiệu trong các bài báo sau).

Nhiệt độ được sử dụng để tính độ muối thực theo các phương trình trên là nhiệt độ theo thang IPTS-68. Do đó với các giá trị nhiệt độ được xác định theo thang ITS-90 cần có sự chuyển đổi trước khi nhập tính với $t_{68} = 1,00024t_{90}$.

4. Đánh giá khả năng ứng dụng của thang độ muối thực 1978

Sự ra đời của thang độ muối thực 1978 được xem là một yêu cầu thực tế khi mà các máy đo hiện trường độ dẫn, nhiệt độ, độ sâu (CTD) được sử dụng phổ biến rộng rãi trong các nghiên cứu hải dương học.

Thứ nhất, nó giúp giải quyết sự không phù hợp của các bảng hải dương học quốc tế đối với các ứng dụng của máy đo hiện trường ở điều kiện nhiệt độ trên 10°C .

Thứ hai, nó giúp giảm bớt các số liệu thực đo từ máy bằng các phương trình quan hệ với độ muối thực và giúp các nhà hải dương học sử dụng các máy đo này có thể báo cáo các quan trắc của mình theo cùng một cách thức.

Thứ ba, nó tạo điều thuận lợi cho việc trao đổi và so sánh các dữ liệu nghiên cứu độ muối ở các quy mô khác nhau khi mà chưa có một hệ thống đơn vị quốc tế nào về độ muối. Các giá trị độ muối thực được xác định dựa trên tỉ số dẫn chứ không phải độ dẫn tuyệt đối, nhưng sự liên hệ giữa tỉ số dẫn với giá trị tỉ số tương ứng của các dung dịch hoặc mẫu nước tiêu chuẩn có thể cho phép coi nó như là một tiêu chuẩn cơ bản.

Thứ tư, các nghiên cứu theo thang độ muối thực vẫn có thể tiếp tục với thang độ muối cũ tính theo độ clo vì dung dịch KCl tiêu chuẩn có cùng độ dẫn ở 15⁰C với nước biển Bắc Đại Tây Dương có độ clo là 19,3740‰.

Thứ năm, các giá trị độ muối thực được xem là thông số đầu vào của các phương trình trạng thái nước biển Quốc tế 1980 (EOS-80). Các phương trình này có độ chính xác cao hơn so với các phương trình cũ của Knudsen-Ekman với biên độ nhiệt rộng và áp suất lớn. Các nhà nghiên cứu đã phát hiện ra rằng có một sai số hệ thống là $8,7 \times 10^6 \text{cm}^3/\text{g}$ đối với thể tích riêng theo phương trình của Knudsen ở áp suất khí quyển và sai số này tăng lên $33 \times 10^6 \text{cm}^3/\text{g}$ ở 5000bars và $89 \times 10^6 \text{cm}^3/\text{g}$ ở 1.000bars theo phương trình của Ekman khi áp suất tăng [17].

Thang độ muối thực và các phương trình trạng thái nước biển mới có thể áp dụng đối với tất cả nước đại dương, nhưng đối với các khối nước có thành phần hóa học khác với nước biển tiêu chuẩn thì việc áp dụng nên cẩn trọng. Trong các khối nước này, mật độ được xác định theo phương pháp trên có thể cho các giá trị sai lệch so với mật độ thực [4,18], tuy nhiên, những sai lệch này là rất nhỏ [19].

Theo WOCE (World Ocean Circulation Experiment program), các giá trị nhiệt độ, độ dẫn có thể đo được là 0,002⁰C và 0,002mS/cm, do đó độ chính xác của độ muối xác định trên các thông số đó là $\pm 0,002$ [20].

Từ tháng 2 năm 1982, tất cả các thiết bị đo đạc của hãng Sea-Bird sản xuất đều được cung cấp dữ liệu chuẩn dựa trên tiêu chuẩn về độ muối thực. Ở Việt Nam các đồng hồ đo độ muối đã được sử dụng từ lâu, nhưng các máy đo hiện trường thì mới xuất hiện từ vài năm gần đây. Đó thường là các máy tích hợp nhiều thông số đo khác nhau, ngoài độ dẫn, độ sâu và nhiệt độ. Hiện Máy đo chất lượng môi trường nước

YSI 6600 của hãng YSI, Mỹ thuộc bộ môn Hải dương học, trường Đại học KHTN, ĐHQG Hà Nội có khả năng đo trực tiếp ba thông số này.

Để thuận tiện cho người sử dụng, các phương trình chuyển đổi độ dẫn sang độ muối thực và ngược lại đã được viết bằng ngôn ngữ lập trình Fortran và Pascal. Các chương trình tính này có thể được tìm thấy dễ dàng trong các tạp chí khoa học biển của UNESCO.

5. Kết luận

- Độ muối là một trong những thông số cơ bản cần phải được đo hoặc tính để xác định các tính chất vật lý của nước biển.

- Độ muối có thể được xác định theo số đo tỉ số dẫn nếu biết nhiệt độ và áp suất cùng thời điểm đo theo các thuật toán của thang độ muối thực 1978.

- Các phương trình xác định độ muối thực liên quan đến tỉ số độ dẫn của nước biển ở 15⁰C, áp suất khí quyển với độ dẫn của dung dịch KCl tiêu chuẩn.

- Bộ phương trình rút gọn các số liệu thực đo cho giá trị độ muối thực từ các giá trị độ dẫn, nhiệt độ, áp suất từ các máy đo hiện trường.

Tài liệu tham khảo

- [1] Forsch, C., Knudsen, M., and Sorensen, S. P., Reports on the determination of the constants for compilation of hydrographic tables, Kgl. Dan. Vidensk. selsk. skifter, 6 Raekke Naturvidensk., *Mat, Copenhagen*, No.12.1 (1902), p.1-151.
- [2] Jacobsen, J. P., Knudsen, M., *Unormal 1937 or primary standard seawater 1937*, U.G.G.I., Assoc., *Oceanogr. Phys.*, Publ. Sci., No.7 (1940), p. 38.

- [3] Tsurikova, A. P., Tsurikov, V. L., On the concept of salinity, *Oceanology*, No.11 (1971), p. 276-282.
- [4] Millero, F. J., Kremling, K., The densities of Baltic Sea water, *Deep-Sea Res.*, No.23 (1976), p. 1129-1138.
- [5] Wenner, F., Smith, E. H., Soule, F. M., Apparatus for the determination aboard ship of the Salinity of sea water by the electrical conductivity method, U.S. Bur. Stand. *J. Res.*, Washington, DC, No.5 (1930), p.711-732.
- [6] Thomas, B. D., Thompson, T. G., and Utterback, C. L., The electrical conductivity of seawater, *J. Cons. Perma. Int. Explor. Mer.*, No.9 (1934), p. 28-35.
- [7] Cox, R. A., *The salinity problem*, in Progress in Oceanography, No.1 (1970), p. 383, 243-261.
- [8] UNESCO, "Table 1" in *International Oceanographic Tables*, National Institute of Oceanography of Great Britain and UNESCO, Paris (1966).
- [9] Wooster, W. S., Lee, A. J., Dietrich, G., Redefinition of salinity, *Deep-Sea Res.*, No.16 (1969) p. 321-322.
- [10] Brown, N. L., and Allentoft, B., *Salinity, conductivity, and temperature relation of sea water over the range 0 to 50‰*, Final Rep. Contract Nonr4290(00) M.J.O, Bissett-Berman, U.S. Office of Naval Res., Washington, DC, No.2003 (1966).
- [11] Cox, R. A., Culkin, F., Riley, J. P., The electrical conductivity/chlorinity relationship in natural sea water, *Deep-Sea Res.*, No.14 (1967), p. 203-220.
- [12] Walker, E. R., Chapman, K. D., Salinity-conductivity formulae compared, *Pac. Mar. Sci. Rep.*, Can. Dep. of Environ., *Mar. Sci. Dir.*, *Pac. Reg.*, Victoria, B.C., (1973), p. 73-74, 52.
- [13] Walker, E. R., Salinity in physical oceanography, *Pac., Mar. Sci. Rep.*, Environ., Can. Fish. and Mar. Serv. *Pac. Reg.*, Victoria, B.C., (1976), p. 76-21.
- [14] Lewis, E. L., Perkin R. G., Salinity: Its definition and calculation, *J. Geophys. Res.*, No.83 (1978), p. 466-478.
- [15] Farland, R. J., *Salinity intercomparison report, the oceanographic subprogramme for the GARP atlantic tropical experiment (GATE)*, Nat. Oceanogr. Instrum. Center, Washington, DC, (1975).
- [16] Hill, K. D., Dauphinee, T. M., Woods, D. J., The extension of the Practical Salinity Scale 1978 to low salinities, *IEEE. J. Oceanic Eng.*, No.11 (1986), p. 109-112.
- [17] Grasshoff, K., On the possible replacement of Knudsen-Ekman's equation of state of seawater, *Deep-Sea Res.*, No.23 (1976), p. 1079-1081.
- [18] Poisson, A., J. Lebel, and C. Brunet, Influence of local variation in the ionic ratios on the density of seawater in the St. Lawrence area, *Deep-Sea Res.*, No.27 (1980), p. 763-781.
- [19] Lewis, E. L., The Practical Salinity Scale 1978 and its antecedents, *IEEE. J. Oceanic Eng.*, No.5 (1980), p. 3-8.
- [20] Saunders, P. M., Mahrt, K. H., and Williams, R. T., Standard and Laboratory Calibration, WHP Operations and Methods, World Hydrographic Programme Office, (1991), p. 11.

Introduction to the Practical Salinity Scale 1978 and Its applicability

Trinh Thi Le Ha

VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam

The Practical Salinity Scale 1978 is an attempt to solve the issue relating to reduction of in-situ conductivity, temperature, depth (CTD) observations. It has been almost universally accepted by researcher. The basis for this new scale is a function of the ratio of the electrical conductivity of the seawater sample at 15⁰C atmospheric pressure to that of a KCl solution containing 32,4356g of KCl in a mass of 1kg of solution at the same temperature and pressure. Finally, the set of new equations for CTD data reduction is given and has met actual needs.

Keywords: Practical Salinity, conductivity ratio, in-situ data, CTD instruments.