

# ИЗМЕРЕНИЕ АБСОЛЮТНОЙ СОЛЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*М.Н. Пеньков*

Морской гидрофизический институт  
НАН Украины  
г. Севастополь, ул. Капитанская, 2  
E-mail: oaoimhi@inbox.ru

*В статье, по материалам зарубежных публикаций, дается описание способа непосредственного измерения абсолютной солености через измерение показателя преломления.*

**Введение.** Принятие новой редакции уравнения состояния морской воды TEOS-10 [1] требует новых подходов в определении абсолютной солености. Абсолютная соленость  $S_a$  – это вся масса фракций на килограмм морской воды.

В настоящее время соленость определяется косвенным методом через электропроводность, зависящую от температуры, солености, давления и химического состава воды. Последние уточнения уравнения приведены в TEOS-10.

Широко применяемый кондуктометрический метод измерения солености не позволяет напрямую определить абсолютную соленость, т.к. некоторые недиссоциированные компоненты морской воды, такие как  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  не фиксируются кондуктометрическим датчиком. Этим датчиком можно определять только практическую соленость. Вносит свою ошибку и наличие растворенных газов. Необходимая поправка была предложена в 2006 году в работе [2]

$$S_a = (1.0045 \pm 0.0005)S_p, \quad (1)$$

где  $S_a$  и  $S_p$  – абсолютная и практическая соленость соответственно.

Неопределенность поправки  $\pm 0,0005$  обуславливается различным солевым составом для различных областей океана, что приводит к необходимости выполнения дополнительных химических определений и учета поправки (1).

Кроме того, вычисление абсолютной солености и соответственно абсолютной

плотности при зондировании обладает дополнительной погрешностью из-за большей постоянной времени датчика температуры, по сравнению с датчиками давления и электропроводности.

Для уменьшения перечисленных выше ошибок предпочтительнее измерять показатель преломления морской воды. Оптический метод обладает высокой точностью и, что особенно важно, практически полной безынерционностью.

Показатель преломления напрямую связан с плотностью  $\rho$ , и, следовательно, с абсолютной соленостью. Эта связь выражена уравнением Lorentz-Lorenz еще в XIX веке

$$a\rho = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 1}, \quad (2)$$

где  $a$  – коэффициент удельной рефракции.

Seaver и Millard вывели эмпирическую формулу зависимости показателя преломления  $N$  от физических параметров воды: температуры, солености, давления и длины волны  $\lambda$  [2]

$$N(T, p, S, \lambda) = N_I(T, \lambda) + N_{II}(T, \lambda, S) + N_{III}(p, T, \lambda) + N_{IV}(S, p, T). \quad (3)$$

В развернутом виде формула (3) приведена в Приложении.

Измерение показателя преломления проводилось с помощью интерферометра и рефрактометра.

Интерферометрический способ предполагает сравнение положения интерференционных полос, полученных при прохождении лучей света через среду и воздух. Подобный способ был реализован в приборах, разработанных в институте МГИ АН УССР [3].

В рефрактометре измерение показателя преломления предполагает наличие чувствительных датчиков положения луча. Выпускаемые в последнее время датчики положения PSD (1D-Position Sensitive Device) позволяют производить подобные измерения. Например, датчик S3932 фирмы Hamamatsu имеет разрешение 80000 dpi (точек на дюйм).

Используемые в сканерах трехдиапазонные по спектру датчики основаны на

фотоприемниках UPD8872 и UPD8882 фирмы NEC и имеют разрешение, до 20000 dpi. Они позволяют измерять амплитуду сигнала и могут найти применение при небольшом изменении солености.

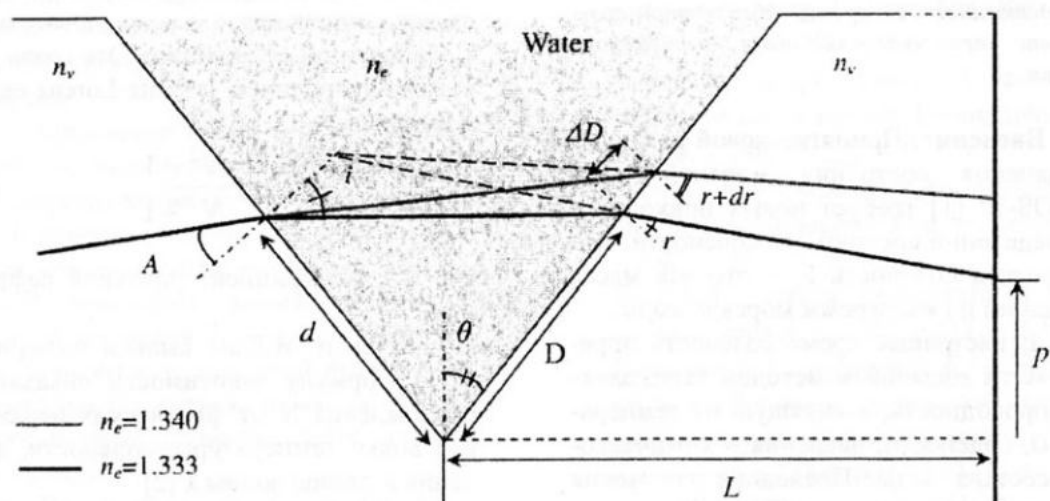
Ниже рассматривается возможность применения датчика PSD по материалам зарубежных источников.

На рис. 1 представлен датчик измерителя показателя преломления на двойной призме. Луч проходит через первую

призму, среду и вторую призму и попадает на датчик положения, устанавливаемый на расстоянии  $P$  от нижнего края второй призмы.

При изменении  $n_e$  происходит смещение луча  $P$ . Приведенные на рис. 1 значения показателя преломления морской воды  $n_e=1,333 - 1,340$  соответствуют полному диапазону солености  $0 - 40 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$  на длине волны 655 нм [5].

Положения луча  $P$  на приемнике вычисляется через уравнение (4) [3].



Р и с. 1. Схема изменения хода луча при изменении показателя преломления через двойную призму. Где  $n_v$  и  $n_e$  – показатели преломления стекла и воды соответственно;  $A$ ,  $\gamma$  и  $i$  – углы луча в призме и в среде;  $d$  и  $D$  – положения луча при прохождении через призмы;  $P$  – положение луча на приемнике;  $L$  и  $\theta$  – геометрические размеры призмы [3]

$$\begin{aligned}
 P = & \left( \frac{d}{\sin(i) \cos(i)} \frac{\Delta n_e}{n_e} \right) \cos(\theta) - \left( \frac{d}{\sin(i) \cos(i)} \frac{\Delta n_e}{n_e} \right) \times \\
 & \times \sin(\theta) \tan \left[ \arcsin \left( \frac{n_e}{n_v} \sin(2\theta - i) \right) - \theta \right] + \left( L - d \frac{\cos(i)}{\sin(i)} \sin(\theta) \right) \times \\
 & \times 2 \Delta n_e \left[ \left( 1 + 2 \sqrt{1 - \left( \frac{n_e}{n_v} \sin(2\theta) - i \right)^2} \times \left( \frac{n_e}{n_v} \sin(2\theta - i) \right) \right) \times \left( \frac{n_v \cos(i)}{\sin(2\theta)} \sqrt{1 - \left( \frac{n_e}{n_v} \sin(2\theta) - i \right)^2} \right) \right]^{-1}.
 \end{aligned} \tag{4}$$

В табл. 1 приведена зависимость показателя преломления в морской воде от длины волны источника излучения и солености.

Если применять датчики с переключением диапазона измерения, то можно

повысить чувствительность. Такая зависимость приведена в табл. 2, где  $L$  – геометрический размер второй призмы;  $N$  – количество чувствительных точек на единицу длины датчика и диапазон измерения солености.

Угол вхождения луча А в первую призму также влияет на диапазон изменения Р, однако при этом нужно не превышать угол полного внутреннего отражения, который для стекла с  $n_v=1,5$  составляет  $62^\circ$ .

Таблица 1

Зависимость показателя преломления  $n_e$  от длины волны  $\lambda$  и солености S [3]

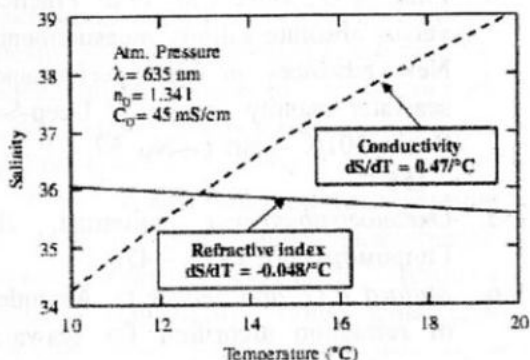
$\lambda$ , nm	S, г·кг <sup>-1</sup>			
	0	10	20	35
667,8	1,33087	1,33271	1,33452	1,3373
587,6	1,33305	1,33491	1,33675	1,3395
447,2	1,33945	1,34138	1,34329	1,3462

Таблица 2

Расчет чувствительности при различных L и параметрах датчика [3]

Диапазон, г·кг <sup>-1</sup>	L, мм	мм/п (длина/кол. элементов)	Разрешение, г·кг <sup>-1</sup>
20	55	3/30000	$7 \cdot 10^{-4}$
30	66	6/30000	$1 \cdot 10^{-3}$
40	100	12/40000	$1 \cdot 10^{-3}$

Показатель преломления незначительно зависит от давления. Так, по оценке, приведенной в [4], при постоянной температуре и  $\lambda$ . Изменение давления на 1 дбар влечет за собой изменение расчетной величины солености на 0,0008 единиц практической солености. Там же приводится величина изменения показателя преломления на  $2 \cdot 10^{-5}$  при изменении длины волны на 1 нм в районе 635 нм.



Р и с. 2. Влияние температуры датчика на величину измеренной солености кондуктивным датчиком (курсив) и датчиком показателя преломления (сплошная линия) [2]

При сравнении кондуктометрического и рефракционного методов, отмечается повышение точности измерений, при снижении требовательности к датчикам температуры и давления р и отсутствия необходимости корректировки в последнем. В табл. 3 приведены необходимые требования для двух методов по точности измерения при  $S_p = 10^{-3}$  г·кг<sup>-1</sup> [4]. На рис. 2 приведено влияние температуры датчика на его показания.

На определение показателя преломления оказывает влияние также температурное расширение призмы. По экспериментам, приведенным в [2] в диапазоне температур от  $-2 - 40^\circ\text{C}$  (для стекол марки NFK-51 и Schott glass K7) ошибка позиционирования при  $L = 100$  мм составляла 0,03 мкм, что соответствовало ошибке определения солености  $10^{-4}$  г·кг<sup>-1</sup>.

Таблица 3

Сравнительная таблица двух методов измерения солености [3]

Параметр	Датчик солености	
	По показателю преломления	По электропроводимости
Соленость	абсолютная	практическая
Чувствительность	0,0013	0,0030
Точность	0,0023	0,0068
Коррекция на $S_a$	—	$0,16$ г·кг <sup>-1</sup>
Требования к T °C	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Требования к р (дбар)	1,7	2

**Заключение.** Применение метода измерения показателя преломления уже не требует внесения поправки (1).

Технические усовершенствования в настройках могут привести к увеличению точности определения показателя преломления до  $10^{-7}$  [3].

При повышении точности измерения показателя преломления может возникнуть вопрос о влиянии солевого состава

на величину показателя преломления при равных плотностях морской воды, что характерно для различных районов Мирового океана. Решение подобного вопроса требует дальнейших дополнительных исследований.

Измерения с более высокой точностью температуры и давления, приведет к уменьшению неопределенности в эмпирических уравнений алгоритма Seaver и Millard (см. Приложение), которые позволяют рассчитать показатель преломления и вычислить соленость.

## Приложение

### Алгоритм Seaver и Millard [3]

$p$  в дбар,  $T$  в  $^{\circ}\text{C}$  и  $\lambda$  в нм.

$$N(T, p, S, \lambda) = N_I(T, \lambda) + N_{II}(T, \lambda, S) + N_{III}(p, T, \lambda) + N_{IV}(S, p, T)$$

$$N_I(T, \lambda) = 1,32807 - 5,28839 \cdot 10^{-6} \cdot T - 3,07383 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 3,012478 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 2,08832 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 + 2,80263 \cdot 10^{-6} / \lambda^6 + 7,50197 \cdot 10^{-6} / \lambda^4 - 0,00254717 / \lambda^2 + 0,0000105086 \cdot T \cdot \lambda + 2,12822 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \cdot \lambda - 1,70588 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \cdot \lambda - 0,00455368 \cdot \lambda^2$$

(S.D. =  $1,2 \cdot 10^{-7}$ )

$$N_{II}(T, \lambda, S) = 0,000190291 \cdot S - 7,39603 \cdot 10^{-7} \cdot S \cdot T + 8,98185 \cdot 10^{-9} \cdot S \cdot T^2 + 1,2788 \cdot 10^{-10} \cdot S \cdot T^3 + 2,42396 \cdot 10^{-6} \cdot S / \lambda^2 - 3,58949 \cdot 10^{-7} \cdot S \cdot T \cdot \lambda$$

(S.D. =  $4,6 \cdot 10^{-6}$ )

$$N_{III}(p, T, \lambda) = 1,58684 \cdot 10^{-6} \cdot p - 1,57407 \cdot 10^{-11} \cdot p^2 - 9,48345 \cdot 10^{-9} \cdot p \cdot T + 1,01003 \cdot 10^{-10} \cdot p \cdot T^2 + 5,80852 \cdot 10^{-15} \cdot p \cdot T^2 + 1,07121 \cdot 10^{-8} \cdot p / \lambda^2$$

(S.D. =  $2,65 \cdot 10^{-5}$ )

$$N_{IV}(S, p, T) = -1,11775 \cdot 10^{-9} \cdot p \cdot S + 5,73113 \cdot 10^{-11} \cdot p \cdot S \cdot T - 1,54605 \cdot 10^{-12} \cdot p \cdot S \cdot T^2$$

(S.D. =  $1,97 \cdot 10^{-5}$ )

Автор статьи выражает благодарность В.И. Забурдаеву за высказанные замечания по существу обсуждаемого вопроса оптического измерения абсолютной солености, связанного с отличием солевого состава вод морей и океанов.

плекса аппаратуры для исследования тонкой структуры поля плотности морской воды. – Диссертация. – УДК.551.466.82. – 1990. – 178 с.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.teos-10.org>
2. Jackett D.R., McDougall T.J., Feistel R.M., et al. Algorithms for density, potential temperature, conservative temperature and freezing temperature of seawater // J. Atmos. Ocean Technol. 2009 – 23. – P. 1709 – 1728.
3. Шаповалов С.А. Разработка автоматизированного зондирующего комплекса аппаратуры для исследования тонкой структуры поля плотности морской воды. – Диссертация. – УДК.551.466.82. – 1990. – 178 с.
4. Philippe G., Marc L.M., et al. Practical versus absolute salinity measurements: New advances in high performance seawater salinity sensors // Deep-Sea Res. – 2010. – Part I – No. 57. – P. 151 – 156.
5. Океанографические таблицы. Л.: Гидрометиздат, 1975. – 478 с.
6. Millard R.G. and Seaver G. An index of refraction algorithm for seawater over temperature, pressure, salinity, density and wavelength // Deep-Sea Res. – 1990. – No. 37. – P. 1909 – 1926.