

**ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ
ДЛЯ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ШКАЛЫ
ПРАКТИЧЕСКОЙ СОЛЕННОСТИ
ШПС-1978
И СООТВЕТСТВУЮЩЕЙ ЕЙ ШКАЛЫ
ОТНОСИТЕЛЬНОЙ
ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТИ**

В.И.Забурдаев

Морской гидрофизический институт
НАН Украины
г. Севастополь, ул. Капитанская, 2

При установлении практической шкалы солёности ШПС-1978 заранее не определялись погрешности средств измерений относительной электрической проводимости, температуры, гидростатического давления, концентрации стандартного раствора хлористого калия или погрешности определения коэффициентов весового разведения, выпаривания исходной нормальной воды для приготовления проб с известным значением практической солёности. Погрешность отдельных формул или группы формул оценивалась в эквиваленте солёности по всему массиву данных, полученных в разных лабораториях с использованием разной техники [1]. Чтобы найти соответствующие этой суммарной погрешности отдельно погрешности измерения относительной электрической проводимости, температуры, гидростатического давления и установления концентрации стандартного раствора хлористого калия необходимо рассмотреть основные положения и выражения, устанавливающие ШПС-1978 [2], а также структурную схему передачи единицы относительной электрической проводимости или солёности от эталона к рабочему раствору (см. рисунок).

1. Практическая солёность S_{78} величина безразмерная и характеризует массовую долю m_s растворённых твёрдых веществ в морской воде, причем $S_{78} = m_s \cdot 1000$.

Практическая солёность S_{78} определяется отношением K_{15} электрической проводимости проб морской воды при атмосферном давлении и температуре

+15 °С к электрической проводимости водного раствора хлористого калия с концентрацией $C_{KCl} = 32,43562$ г KCl на 1 кг раствора (все в вакууме) при тех же значениях температуры и давления и вычисляется по следующей формуле:

$$S_{78} = \sum_{j=0}^5 a_j \cdot K_{15}^{j/2} \quad (1)$$

где: $a_0 = 0,008$; $a_1 = -0,1692$; $a_2 = 25,3851$; $a_3 = 14,0941$; $a_4 = -7,0261$; $a_5 = 2,7081$.

Среднее квадратическое отклонение погрешности формулы (1) не превышает в эквиваленте солёности $\sigma_s = 0,48 \cdot 10^{-3}$ в диапазоне $S_{78} = 2 \div 42$.

2. Стандартный раствор хлористого калия при температуре +15 °С имеет электрическую проводимость, равную электрической проводимости морской воды, взятой в Северной Атлантике и имеющей хлорность $Cl = 19,374$ ‰. Пробам воды, имеющим $K_{15} = 1$, приписывается практическая солёность $S_{78} = 35$. Стандартный раствор вместе с термостатом и компаратором является эталоном единицы относительной электрической проводимости (ОЭП).

3. В качестве международного вторичного эталона для определения ОЭП исследуемой воды предлагается использовать стандарт морской воды (нормальную воду) четырех номиналов, эквивалентных практической солёности S_{78} 35 (серия Р), 10 и 30 (серии L), 38 (серия Н), аттестованных по ОЭП K_{15} в сравнении со стандартным раствором хлористого калия. Серии L и Н используются для проверки линейности электросолемеров.

При этом солёность исследуемых проб должна вычисляться по формуле (2):

$$S_{78} = \sum_{j=0}^5 a_j \cdot R_i^{1/2} + \frac{t-15}{1+0,0162(t-15)} \cdot \sum_{j=0}^5 b_j \cdot R_i^{1/2} \quad (2)$$

где: a_j - тоже, что в выражении (1);
 $b_0 = 0,0005$; $b_1 = -0,0056$; $b_2 = -0,0066$;
 $b_3 = -0,0375$; $b_4 = 0,0636$; $b_5 = -0,0144$;

$$R_t = \frac{\chi_{s,t,0}}{\chi_{35,t,0}} - \text{ОЭП пробы с соле-}$$

ностью S в сравнении с нормальной водой ($S = 35$, $K_{15} = 1$) при температуре t и атмосферном давлении; $\chi_{s,t,0}$; $\chi_{35,t,0}$ - удельная электрическая проводимость (УЭП) исследуемой пробы с соленостью S и нормальной воды ($S = 35$, $K_{15} = 1$) при температуре t и атмосферном давлении соответственно.

Среднее квадратическое отклонение погрешности формулы (2) в эквиваленте солености не превышает $(\sigma_S)_{t=15} = 0,48 \cdot 10^{-3}$ при $t=15^\circ\text{C}$ и $(\sigma_S)_{t=-2+35} = 0,66 \cdot 10^{-3}$ в диапазоне температуры $-2 \div 35^\circ\text{C}$.

4. При вычислении практической солености по данным, полученным *in situ*, относительная электрическая проводимость R_t находится по следующей формуле:

$$R_t = \frac{R}{r_t \cdot R_p} \quad (3)$$

где $R = \frac{\chi_{s,t,p}}{\chi_{35,15,0}}$ - ОЭП исследуемой воды с соленостью S при температуре t и гидростатическом давлении P в сравнении с проводимостью нормальной воды с $S_{78} = 35$ ($K_{15} = 1,0$) при температуре $+15^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении;

$r_t = \frac{\chi_{35,t,0}}{\chi_{35,15,0}}$ - температурная зависимость электрической проводимости нормальной воды;

$R_p = \frac{\chi_{s,t,p}}{\chi_{s,t,0}}$ - зависимость элек-

трической проводимости морской воды от гидростатического давления; $\chi_{s,t,p}$; $\chi_{35,15,0}$ - УЭП исследуемой воды с соленостью S при температуре t и гидростатическом давлении P и нормальной воды с $S = 35$ при температуре $+15^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении соответственно.

Функция r_t вычисляется по следующей формуле:

$$r_t = 0,6766097 + 2,00564 \cdot 10^{-2} \cdot t + 1,104259 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 - 6,9698 \cdot 10^{-7} \cdot t^3 + 1,0031 \cdot 10^{-9} \cdot t^4 \quad (4)$$

Выражение для R_p представляется либо формулой (5) (для реальных морских и океанских условий), либо формулой (6), приемлемой для любых сочетаний температуры (от точки замерзания до $+35^\circ\text{C}$), солености (2...39), гидростатического давления (0 ... 10000 дбар).

Среднее квадратическое отклонение погрешности выражения (4) составляет $\sigma_{r_t} = 8,2 \cdot 10^{-6}$ ед., что в эквиваленте солености составляет $(\sigma_S)_{r_t} = 0,4 \cdot 10^{-3}$, выражений (5) и (6) - в эквиваленте солености $(\sigma_S)_{R_p} = 1,3 \cdot 10^{-3}$.

В выражениях (2), (4), (5) и (6) температура определяется по международной практической температурной шкале МПТШ-1968.

Какой-либо единой поверочной схемы для передачи единицы относительной электрической проводимости или солености от эталонов к растворам морской воды в настоящее время не имеется. Однако основные положения ШПС-1978 дают возможность разработать такую схему. На рисунке представлена структурная схема передачи единицы относительной электрической проводимости или солености от стандартного раствора морской воде или рабочим растворам и рабочим средствам измерений, отдельные элементы которой могут войти в поверочную схему.

Стандартный водный раствор хлористого калия с концентрацией $C_{KCl} = 32,4356$ г/кг, термостат-1 и компаратор-1 образуют эталон единицы ОЭП. Стандарт морской воды (нормальная вода) является вторичным эталоном единицы ОЭП и практической солености. Следующую ступень поверочной схемы, согласно ШПС-1978, составляют рабочие растворы и рабочие средства измерений, которым передается единица ОЭП от нормальной воды с помощью компаратора-2, термостата-2 и преобразований, выпол-

$$R_p = 1 + \frac{2,07 \cdot 10^{-5} \cdot P - 6,37 \cdot 10^{-10} \cdot P^2 + 3,989 \cdot 10^{-15} \cdot P^3}{1 + 3,426 \cdot 10^{-2} \cdot t + 4,464 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 + 4,215 \cdot 10^{-1} \cdot R - 3,107 \cdot 10^{-3} \cdot t \cdot R} \quad (5)$$

$$R_p = 1 + \frac{A_1 \cdot P + A_2 \cdot P^2 + P^3(A_3 + A_4 \cdot t + A_5 \cdot t^2 + A_6 \cdot R + A_7 \cdot R \cdot P + A_8 \cdot R^2)}{1 + B_1 \cdot t + B_2 \cdot t^2 + B_3 \cdot t^3 + B_4 \cdot \sqrt{R} + B_5 \cdot R + B_6 \cdot t \sqrt{R} + B_7 \cdot t^2 \cdot \sqrt{R}} \quad (6)$$

где: $A_1 = 1,765 \cdot 10^{-5}$; $A_2 = -5,4149 \cdot 10^{-5}$; $A_3 = 2,191 \cdot 10^{-15}$; $A_4 = 2,508 \cdot 10^{-12}$;
 $A_5 = -1,729 \cdot 10^{-18}$; $A_6 = 3,818 \cdot 10^{-15}$; $A_7 = 7,517 \cdot 10^{-17}$; $A_8 = -2,846 \cdot 10^{-15}$;
 $B_1 = 3,6062 \cdot 10^{-2}$; $B_2 = 3,774 \cdot 10^{-4}$; $B_3 = 1,754 \cdot 10^{-6}$; $B_4 = -4,0658 \cdot 10^{-1}$;
 $B_5 = 6,3482 \cdot 10^{-1}$; $B_6 = -1,0576 \cdot 10^{-2}$; $B_7 = -3,465 \cdot 10^{-5}$.

$$(\sigma_t)^2 = \left(\frac{\partial S}{\partial C_{KCl}} \cdot \sigma_{C_{KCl}} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial K_{15}} \cdot \sigma_{K_{15}} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial K} \cdot \frac{\partial K}{\partial t} \cdot \sigma_t \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial t} \cdot \sigma_t \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial R_t} \cdot \sigma_{K_{\text{комп-2}}} \right)^2, \quad (7)$$

где: $\left(\frac{\partial S}{\partial K_{15}} \right)_{S=35} = 39 / \text{ед}$;

$$\left(\frac{\partial S}{\partial C_{KCl}} \right)_{S=35} = \left(\frac{\partial S}{K_{15}} \cdot \frac{\partial K_{15}}{\partial C_{KCl}} \right)_{S=35} = 39 \cdot 0,02972 = 1,16 / (\text{г/кг})$$

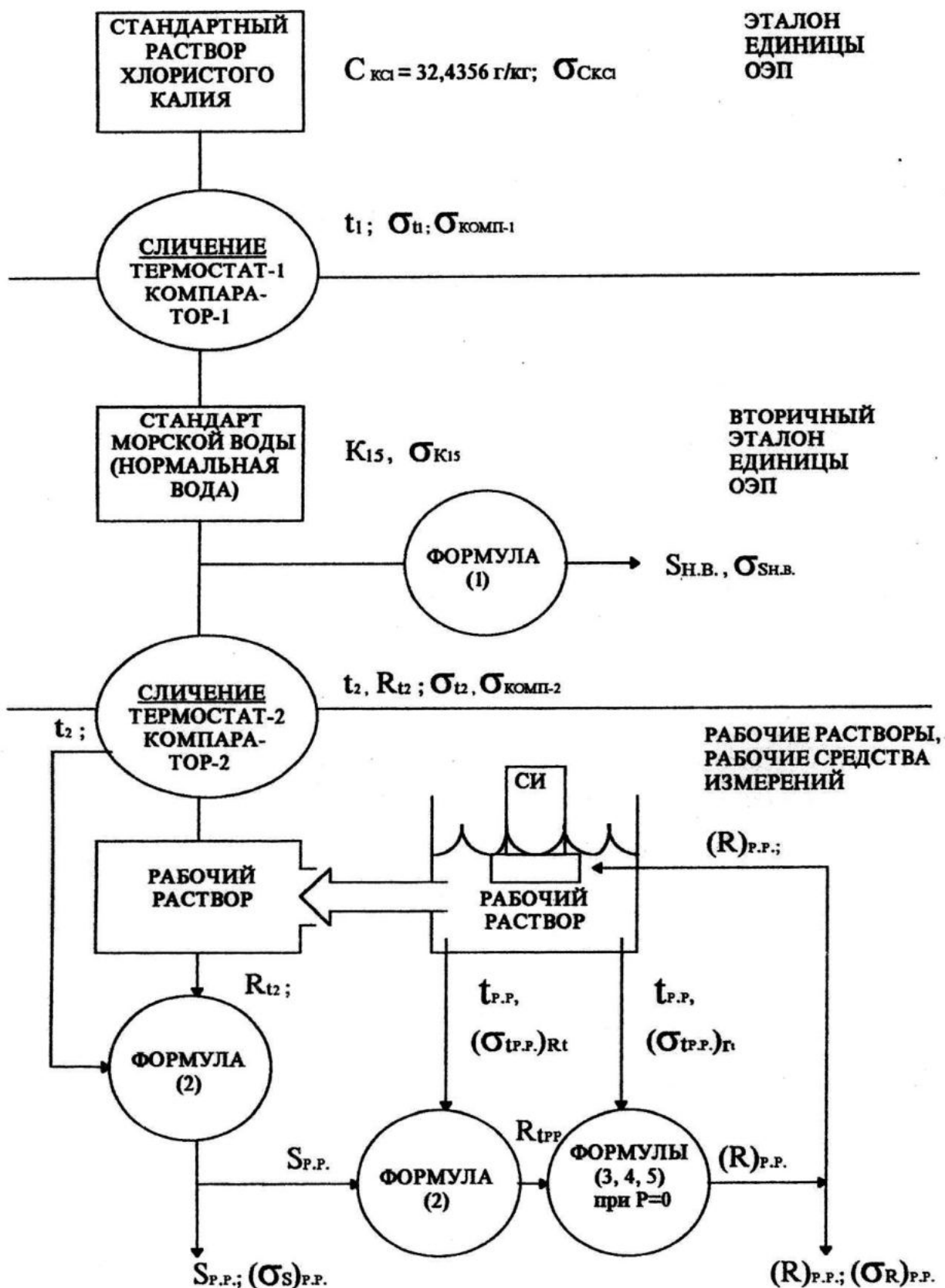
(см. выражение (1) и работу [3]);

$$\left(\frac{\partial S}{\partial K_{15}} \cdot \frac{\partial K}{\partial t} \right)_{S=35\%_0, t=15^\circ\text{C}} = 39 \cdot 0,00146 = 0,057 / (^\circ\text{C}) \quad (\text{см. выражение (1) и работу [3]}).$$

$$(\sigma_{\text{т.р.}})_{\text{т}} = \frac{\sigma_t}{\sqrt{2} \cdot dr_t / dt} = \frac{8,2 \cdot 10^{-6}}{1,4 \cdot 0,02} \approx 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C} \quad (8)$$

$$\sigma_{R_p} = \left[\left(\frac{\partial R_p}{\partial R} \right)^2 \cdot (\sigma_R)_{R_p}^2 + \left(\frac{\partial R_p}{\partial t} \right)^2 \cdot (\sigma_t)_{R_p}^2 + \left(\frac{\partial R_p}{\partial P} \right)^2 \cdot (\sigma_P)_{R_p}^2 \right]^{1/2} \quad (9)$$

**СХЕМА ПЕРЕДАЧИ ЕДИНИЦ
ОЭП и ПРАКТИЧЕСКОЙ СОЛЕННОСТИ
ОТ ЭТАЛОНА РАБОЧИМ РАСТВОРАМ И СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ
(при атмосферном давлении)**



няемых с помощью формулы (2) для получения значений R_{t2} и практической солёности $S_{p,p}$ морской воды или рабочего раствора. Для определения ОЭП $(R)_{p,p}$ рабочего раствора градуируемого (или поверяемого) средства измерений (СИ) необходимо знать, а следовательно и измерить, температуру рабочего раствора $t_{p,p}$, чтобы с помощью формул (2), (3), (4), (5) или (6) значения R_{t2} привести к $(R)_{p,p}$.

Общая погрешность установления ШПС-1978 определяется погрешностью измерительных средств, используемых для ее установления. Исходя из общей погрешности ШПС-1978 можно определить (оценить) средние квадратические отклонения погрешностей установления номинальной концентрации раствора хлористого калия $\sigma_{\text{Скcl}}$, поддержания и измерения температуры в термостатах - 1 и 2 σ_{t1} , σ_{t2} , компараторов - 1 и 2 $\sigma_{\text{комп-1}}$, $\sigma_{\text{комп-2}}$, поддержания и измерения температуры $t_{p,p}$ морской воды или рабочего раствора - $(\sigma_{t,p,p})_{Rt}$, $(\sigma_{t,p,p})_{t}$, $(\sigma_{t,p,p})_{Rp}$, поддержания и измерения давления $P_{p,p}$ рабочего раствора - $(\sigma_p)_{p,p}$, измерения ОЭП $(R)_{p,p}$ - $(\sigma_R)_{Rp}$.

При расчетах средних квадратических отклонений отдельных составляющих погрешности будем исходить из предположения, что все они случайны, независимы и вносят равный вклад в общую погрешность. Тогда общую погрешность σ_s установления ШПС-1978 можно представить выражением (7).

$$\text{Значения } \frac{\partial S}{\partial R_t}, \frac{\partial S}{\partial t} \text{ приведены}$$

в табл. 1,2. Поскольку погрешности выражения (2) при температуре $t_2 = 15^\circ\text{C}$ и $t_2 = (-2 \dots +35)^\circ\text{C}$ различны, в табл. 3 приведены значения средних квадратических отклонений всех составляющих погрешности, входящих в выражение (2) для обоих случаев.

Среднюю квадратическую погрешность измерения температуры $(\sigma_{t,p,p})_{t}$ можно оценить исходя из погрешности $\sigma_t = 8,2 \cdot 10^{-6}$ ед. (см. выражение (4)). Если предпо-

ложить, что эта погрешность образуется в равной мере за счет измерителей электрической проводимости и температуры, то $(\sigma_{t,p,p})_{t}$ можно вычислить с помощью выражения (8).

Среднее квадратическое отклонение погрешности измерения давления (σ_p) можно оценить исходя из погрешности $(\sigma_S)_{Rp} = (\partial S / \partial R_p) \cdot \sigma_p = 0,0013$, достигнутой при установлении выражений (5,6). Суммарную погрешность σ_{Rp} можно представить в виде уравнения (9). Предполагая равенство слагаемых в правой части этого выражения получим

$$(\sigma_R)_{Rp} = \frac{1}{\sqrt{3} \cdot \frac{\partial R_p}{\partial R}} \cdot \sigma_{Rp} \quad (10);$$

$$(\sigma_t)_{Rp} = \frac{1}{\sqrt{3} \cdot \frac{\partial R_p}{\partial t}} \cdot \sigma_{Rp} \quad (11);$$

$$(\sigma_p)_{Rp} = \frac{1}{\sqrt{3} \cdot \frac{\partial R_p}{\partial P}} \cdot \sigma_{Rp} \quad (12).$$

В таблице 4 приведены значения для

$$\sigma_{Rp} = \frac{(\sigma_S)_{Rp}}{\frac{\partial S}{\partial R_p}} = \frac{(\sigma_S)_{Rp}}{\frac{\partial S}{\partial R_t} \cdot \frac{\partial R_t}{\partial R_p}}$$

разных P и R_t , а в таб. (5), (6), (7) приведены соответствующие им значения средних квадратических отклонений погрешностей $(\sigma_R)_{Rp}$, $(\sigma_t)_{Rp}$, $(\sigma_p)_{Rp}$.

При воспроизведении шкалы ОЭП под давлением значения R вычисляются по формуле (3), где R_t определяется по методу итераций по формуле (2) для конкретных значений солёности и температуры.

Таким образом для воспроизведения ШПС-1978 с точностью ее установления

Таблица 1

$$\frac{\partial S}{\partial R_i} = f(R_i)$$

R_i , ед.	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2
$\partial S/\partial R_i$, епс	30,5	32,0	34,5	35,6	36,4	37,8	39,1	40,4

Таблица 2

$$10^3 \cdot \frac{\partial S}{\partial t} = f(R_i, t), \cdot (\text{град})^{-1}$$

t , °C	R_i , ед.					
	0,1	0,2	0,5	0,8	1,0	1,2
-2	-4,8	-8,3	-12,6	-6,2	0	11,5
0	-4,4	-7,7	-11,5	-5,7	0	10,6
5	-3,6	-6,2	-9,5	-4,7	0	8,6
15	-2,5	-4,4	-6,7	-3,3	0	6,1
25	-1,9	-3,2	-4,9	-2,4	0	4,5
35	-1,4	-2,5	-3,8	-1,9	0	3,5

Таблица 3

Средние квадратические отклонения погрешностей,
определяющих погрешность шкалы солёности

Температура, t_2 , °C	σ_1	Составляющие погрешности				
		$\sigma_{\text{скел}}$, г/кг	$\sigma_{\text{комп-1}}$, ед	$\sigma_{\text{комп-2}}$, ед	σ_{t1} , °C	σ_{t2} , °C
15	$0,48 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$	$0,55 \cdot 10^{-5}$	$(0,7 \dots 0,54) \cdot 10^{-5}$	0,0038	0,032
-2 ... +35	$0,66 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$0,77 \cdot 10^{-5}$	$(1 \dots 0,74) \cdot 10^{-5}$	0,0051	0,073 ... 0,022

Таблица 4

$$\sigma_{\text{вр}} \cdot 10^5 = f(P, R_i), \text{ ед}$$

P , дбар	R_i , ед						
	0,07	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
0	62	20	9,6	6,0	4,2	3,3	2,7
10000	70	23	11	6,8	4,8	3,7	3,0

Таблица 5

$$(\sigma_R)_{RP} = f(P, R, t), \text{ ед.}$$

P, дбар	R, ед.	Температура, t, °C		
		0	15	35
2000	0,0	0,02100	0,06470	0,21900
	0,5	0,00256	0,00950	0,04760
	1,0	0,00141	0,00540	0,02650
	1,5	-	-	0,01290
10000	0,0	0,0056	0,01700	0,05900
	0,5	0,00056	0,00250	0,01300
	1,0	0,00023	0,00120	0,00650
	1,5			0,00350

Таблица 6

$$(\sigma_T)_{RP} = f(P, R, t), \text{ ед.}$$

P, дбар	R, ед.	Температура, t, °C		
		0	15	35
2000	0,0	0,270	0,500	1,04
	0,5	0,036	0,085	0,23
	1,0	0,019	0,065	0,11
	1,5	-	-	0,09
10000	0,0	0,071	0,130	0,280
	0,5	0,010	0,023	0,062
	1,0	0,005	0,018	0,029
	1,5	-	-	0,023

Таблица 7

$$(\sigma_P)_{RP} = f(P, R, t), \text{ ед.}$$

P, дбар	R, ед.	Температура, t, °C		
		0	15	35
2000	0,0	18,0	29,4	48
	0,5	1,7	3,8	9,9
	1,0	0,8	2,0	4,3
	1,5	-	-	3,2
10000	0,0	40,0	64,3	109,0
	0,5	3,9	8,7	22,4
	1,0	1,8	4,5	9,8
	1,5	-	-	7,2

необходимо использовать измерительную технику, термостаты, камеры повышенного давления, позволяющие достигнуть следующих характеристик:

- средняя квадратическая погрешность компараторов электрической проводимости не должна превышать $(0,3 \dots 1) \cdot 10^{-5}$ в диапазоне изменения относительной электрической проводимости R_t в пределах от 0,07 до 1,2 ед.;

- среднее квадратическое значение неоднородности и непостоянства температуры в термостате и погрешности измерения этой температуры в общем не должны превышать $3 \cdot 10^{-4}$ °C в диапазоне (-2 ... +35) °C при атмосферном давлении и $5 \cdot 10^{-3}$ °C в том же диапазоне температур при гидростатическом давлении $0 \div 10000$ дбар;

- среднее квадратическое значение непостоянства поддержания гидростатического давления в камерах давления и погрешность измерения этого давления в общем не должны превышать $(1,8 \cdot 10^{-2} \%)$

при $P = 10000$ дбар и температуре (0 ... 30) °C;

- среднее квадратическое отклонение погрешности установления концентрации раствора хлористого калия не должно превышать $(1,84 \div 2,5) \cdot 10^{-4}$ г/кг.

Л и т е р а т у р а

1. UNESCO. 1978. Ninth report of the joint panel on oceanographic tables and standards. Tech. Pap. mar. Sci, 30:32 pp.

2. UNESCO. 1981. The practical salinity scale 1978 and international equation of State of Sea water 1980. Techn. Pap. mar. sci, 36:25 pp.

3. Dauphine T.M., Ancsin J., Klein H.P., Phillips M.J. The effect of concentration and temperature on the conductivity ratio of potassium chloride solutions to standard seawater of salinity 35 ‰ (Cl 19,374 ‰). - IEEE Journal of Oceanic Engineering, 1980, VOE - 5, No 1, p. 17-28.