

К ВОПРОСУ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОЙ СОЛЕНОСТИ МОРСКОЙ ВОДЫ С СОЛЕВЫМ СОСТАВОМ, ОТЛИЧАЮЩИМСЯ ОТ СТАНДАРТНОЙ МОРСКОЙ ВОДЫ

В.И. Забурдаев, М.Н. Пеньков

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

В статье рассматривается методика определения абсолютной солености морской воды, играющей важную роль в динамике водных масс Мирового океана, окраинных и внутренних морей, а также в задачах численного моделирования этих процессов.

Введение. В процессе работ по созданию нового Международного термодинамического уравнения состояния морской воды TEOS-10 [1] стандартного (нормального) состава (SSW), практическая соленость которой $S_p = 35,000$ при хлорности $Cl = 19,374$ было установлено [2], что абсолютная соленость стандартной морской воды с поверхности Северной Атлантики $S_A = 35,16504$ г/кг при стандартной погрешности, равной $\sigma_{S_A} = 0,007$ г/кг. Именно эта вода используется для калибровки лабораторных электросолемеров, обеспечивающих наилучшие метрологические характеристики измерения Практической Солености в пределах погрешности $\Delta S_p = \pm (2 \div 3) \cdot 10^{-3}$ г/кг, что соответствует относительной погрешности измерения практической солености в пределах

$$\frac{\Delta S_p}{S_p} = \pm \frac{(2 \div 3) \cdot 10^{-3}}{35} \approx \pm (5,7 \div 8,6) \cdot 10^{-5}. \quad (1)$$

Введением понятия шкалы солености морской воды стандартного (эталонного) состава S_R (Reference-Composition Salinity Scale) установлено, что в этой шкале

$$S_R = \frac{35,16504}{35} S_p. \quad (2)$$

Для вод, отличающихся по составу от стандартной воды, оказывается в силе соотношение $S_A = S_R + \delta S_A$. Значения δS_A к настоящему времени определены практически для всех районов и глубин Мирового океана и Балтийского моря [3, 4], однако для окраинных и внутренних морей таких, как Черное, Азовское, Каспийское и Аральское это еще предстоит сделать. Настоящая работа посвящена разработке методики проведения подобных исследований с учетом накопленного опыта.

Методика определения абсолютной солености S_A и аномалии δS_A . Эта методика хорошо изложена в работе [3] и заключается в следующем.

Первоначально измеряется практическая соленость исследуемой воды с помощью лабораторного электросолемера S_p и вычисляется соленость S_R по формуле (2). Затем измеряется плотность исследуемой воды ρ_{25} при температуре $t = 25^\circ\text{C}$ с помощью ареометра или плотномера другого типа и далее по формулам, представленным в системе документов, разработанных специально для TEOS-10 для стандартной морской воды при гидростатическом давлении $p = 0$, вычисляется абсолютная соленость $S_A = f(\rho_{25}, t_0 = 25, p = 0)$. Аномалия абсолютной солености вычисляется по соотношению $\delta S_A = S_A - S_R$.

В качестве средств для оценки абсолютной солености необходимо иметь лабораторный солемер со стандартной погрешностью измерения практической солености не более $\Delta S_p \leq (0,002 \div 0,003)$ г/кг и измеритель плотности.

В отечественной океанографии в качестве измерителей плотности морской воды используются ареометры морской воды АМВ по ГОСТ 18481-81 [5], которые позволяют измерять весь диапазон изменчивости плотности морей и океанов. Полный набор ареометров АМВ разбит на семь поддиапазонов с интервалом 0,0060 единиц относительной плотности с ценой деления шкалы 0,0001 единицы.

Поддиапазоны ареометров АМВ:

1. 1,0000 – 1,0060
2. 1,0050 – 1,0110
3. 1,0100 – 1,0160
4. 1,0150 – 1,0210

5. 1,0200 – 1,0260
6. 1,0250 – 1,0310
7. 1,0300 – 1,0360

Предел погрешности составляет $\pm 0,0001$ единицы относительной плотности, что в эквиваленте абсолютной погрешности составляет $\pm 0,1$ г/л.

Для получения результатов оценки плотности с ошибкой $\pm 0,01$ г/л, необходимо, во-первых, произвести переградуировку ареометра, например, по стандартной морской воде (SSW), значения абсолютной плотности которой можно вычислить по известным значениям температуры и абсолютной солености с погрешностью $\pm 0,004$ г/л [1] и, во-вторых, обеспечить съем показания ареометра с разрешением 0,00001 относительной плотности.

Второе условие обычно обеспечивается применением увеличительных линз, визуально расширяющих наименьшее деление ареометра в 4-5 раз, что дает возможность произвести отсчет относительной плотности с указанным выше разрешением.

С целью обеспечения большей достоверности измерения плотности опробована схема с использованием видеокамеры для съема показаний ареометра и дальнейшей обработки с помощью электронной линзы.

Если использовать компьютерную растяжку шкалы деления ареометра, то можно повысить разрешение шкалы в 4-5 раз (см. рис. 1).

Для ареометров марки АМВ принята температура калибровки 17,5 °C. В случае отличия температуры среды от температуры калибровки, относительная плотность исследуемой воды вычисляется по формуле, указанной в ГОСТ 28947-91 [7],

$$R = R' [1 + 0,000025(\Theta - t)], \quad (3)$$

где R – рассчитанная относительная плотность; R' – показание ареометра; Θ – температура калибровки (для АМВ – 17,5 °C); t – температура среды.

При непосредственном измерении плотности морской воды ареометром также необходимо вносить поправку на

коэффициент поверхностного натяжения. Однако при использовании съема показаний методом оптического сканирования необходимость в этой поправке отпадает, что хорошо просматривается на приведенных ниже снимках.

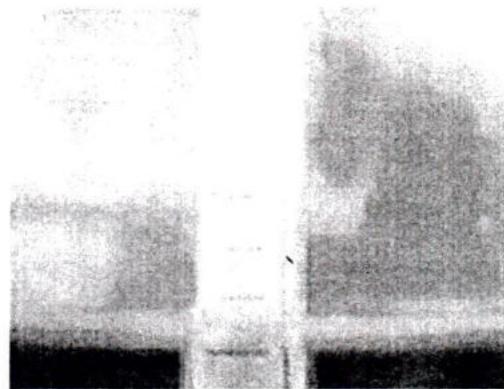


Рис. 1. Результат компьютерной растяжки

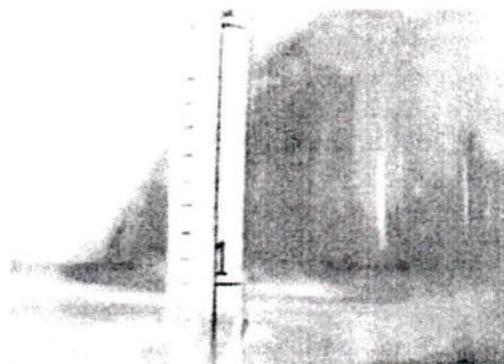


Рис. 2. Мениск в реальном растворе

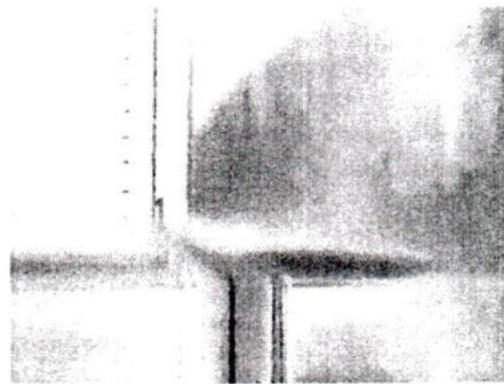


Рис. 3. Снимок на уровне жидкости

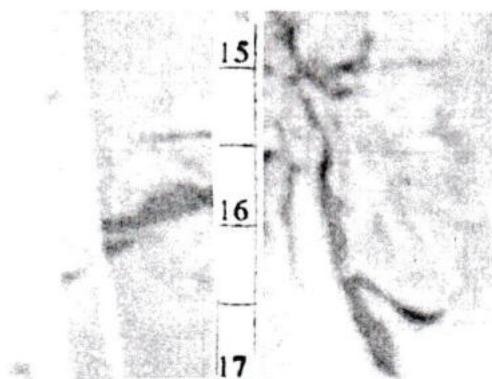
На рис. 2 хорошо виден мениск, на рис. 3, сделанном по срезу, просматривается сдвиг изображения на границе раздела воздух/среда, а на рис. 4, сделанном немного ниже поверхности, виден уровень.



Р и с. 4. Снимок ниже уровня жидкости

Применяя метод, представленный на рис. 3, и используя растяжку, можно скомпенсировать влияние мениска. Кроме того, имея в программе шкалу с более мелкими делениями, можно попытаться улучшить разрешающую способность ареометра.

На рис. 5 представлен в качестве примера участок шкалы диапазона 4.



Р и с. 5. Участок диапазона 4

Сложность съема отсчета заключается в алгоритме распознавания образов. В дальнейшем, совмещая визуальную истроенную шкалы, можно получить значение относительной плотности с соответствующей температурной поправкой.

На экран компьютера выводятся три шкалы (см. рис. 6): шкала ареометра, маркер, программная шкала.

Измерение производится путем совмещения видимого уровня жидкости с маркером, а затем программной шкалы и шкалы на лимбе ареометра.

Поскольку последняя значащая цифра на лимбе отдельного диапазона ареометра не повторяется дважды, исключается ошибка в определении значения плотности.



Р и с. 6. Изображения шкал на экране компьютера

Температурная поправка, для получения истинного значения относительной плотности производится автоматически по формуле (3) и выводится в одном из окон программы. При этом необходима тщательная юстировка не только положения уровня жидкости и камеры, но и выставления угловых отклонений крен-дифферент, которые могут повлиять на результат.

Оценки допустимых погрешностей измерения плотности и температуры для вычисления абсолютной солености с заданной погрешностью. Уравнение состояния морской воды устанавливает связь плотности ρ с абсолютной соленостью S_A , температурой t_{90} и гидростатическим давлением p , где температура t_{90} – температура в шкале МТШ-90. Погрешность вычисления абсолютного значения плотности полностью определяется погрешностями измерения температуры Δt , солености ΔS_A и давления Δp и в общем виде записывается как

$$\Delta \rho = \frac{\partial \rho}{\partial S_A} \Delta S_A + \frac{\partial \rho}{\partial t} \Delta t + \frac{\partial \rho}{\partial p} \Delta p . \quad (4)$$

Поскольку измерения в нашем случае будут производиться при атмосферном давлении (гидростатическое давление $p = 0$) и, предполагая случайный характер погрешностей ΔS_A и Δt , а также их равный вклад по модулю в погрешность плотности, можно написать

$$(\Delta\rho)^2 = \left(\frac{\partial\rho}{\partial S_A} \Delta S_A \right)^2 + \left(\frac{\partial\rho}{\partial t} \Delta t \right)^2 = 2 \left(\frac{\partial\rho}{\partial S_A} \Delta S_A \right)^2 = 2 \left(\frac{\partial\rho}{\partial t} \Delta t \right)^2, \quad (5)$$

и, следовательно:

$$\Delta S_A = \frac{\Delta\rho}{\frac{\partial\rho}{\partial S_A} \sqrt{2}}, \quad (6)$$

$$\Delta t = \frac{\Delta\rho}{\frac{\partial\rho}{\partial t} \sqrt{2}}. \quad (7)$$

Значения частных производных $\frac{\partial\rho}{\partial S_A}$ и $\frac{\partial\rho}{\partial t}$ для различных значений S_A и t , оцененные по океанографическим таблицам [5], приведены в табл. 1 и табл. 2.

Таблица 1

Значение частной производной $\frac{\partial\rho}{\partial t} \cdot 10^3, \frac{\text{г/л}}{\text{°C}}$

$t, \text{°C}$	Соленость по (Кнудсену-Серенсену) $S, \%$								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
0	+0,061	+0,049	+0,030	+0,012	-0,005	-0,027	-0,038	-0,043	-0,048
5	-0,016	-0,032	-0,047	-0,062	-0,076	-0,090	-0,104	-0,109	-0,114
10	-0,088	-0,101	-0,113	-0,125	-0,137	-0,149	-0,161	-0,164	-0,168
15	-0,155	-0,161	-0,171	-0,181	-0,191	-0,201	-0,205	-0,208	-0,210
20	-0,207	-0,215	-0,224	-0,232	-0,240	-0,248	-0,256	-0,258	-0,261
25	-0,253	-0,264	-0,271	-0,278	-0,285	-0,292	-0,298	-0,300	-0,302
30	-0,304	-0,309	-0,316	-0,322	-0,327	-0,335	-0,338	-0,339	-0,341

Таблица 2

Значения частной производной $\frac{\partial\rho}{\partial S} \cdot 10^3, \frac{\text{г/л}}{\text{г/кг}}$

$t, \text{°C}$	Соленость по (Кнудсену-Серенсену) $S, \%$				
	0	10	20	30	40
0	0,877	0,806	0,803	0,804	0,804
10	0,843	0,776	0,775	0,776	0,778
20	0,820	0,756	0,755	0,758	0,760
30	0,803	0,742	0,741	0,746	0,748

Если принять во внимание, что погрешность измерения плотности с помощью ареометров не превысит $\Delta\rho = \pm 0,01 \text{ г/л}$, то можно надеяться, что будет получено расчетное значение абсолютной солености со случайной погрешностью ΔS_A , равной

$$\Delta S_A = \frac{0,01}{\sqrt{2}(0,877 \div 0,748)} =$$

$$= (0,008 \div 0,0095) \text{ г/кг}$$

при изменении температуры от 0 до 30 °C.

При этом значение погрешности измерения температуры исследуемой пробы не должно превышать

$$(\Delta t)_{t=0} = \frac{0,01}{\sqrt{2}(0,061 \div 0,048)} =$$

$$= (0,118 \div 0,148) \text{ °C}$$

при температуре $t=0 \text{ °C}$ и $S_A = 0 \div 40 \text{ г/л}$;

$$(\Delta t)_{t=30} = \frac{0,01}{\sqrt{2(0,304 \div 0,341)}} = \\ = (0,0234 \div 0,021)^\circ\text{C}$$

при температуре $t=30^\circ\text{C}$ и $S_A = 0 \div 40 \text{ г/л}$.

Промежуточные значения допустимой погрешности измерения температуры в диапазоне $0 \div 30^\circ\text{C}$ могут быть вычислены по значениям $\frac{\partial \rho}{\partial t}$, указанным в табл. 1.

Если в подобных измерениях плотности будет использоваться вибрационный плотномер с погрешностью $\Delta\rho \leq 0,003 \text{ г/л}$, то при тех же значениях температуры $t = 0 \div 30^\circ\text{C}$ и солености $S_A = 0 \div 40 \text{ г/кг}$, погрешности оценки абсолютной солености и допустимой погрешности измерения температуры составят:

$$\Delta S_A = \frac{0,003}{\sqrt{2(0,877 \div 0,748)}} = \\ = (0,0024 \div 0,0029) \text{ г/кг};$$

$$(\Delta t)_{t=0} = \frac{0,003}{\sqrt{2(0,061 \div 0,048)}} = \\ = (0,036 \div 0,045)^\circ\text{C}$$

при температуре $t = 0^\circ\text{C}$ и $S_A = 0 \div 40 \text{ г/л}$;

$$(\Delta t)_{t=30} = \frac{0,003}{\sqrt{2(0,304 \div 0,341)}} = \\ = (0,0071 \div 0,0064)^\circ\text{C}$$

при температуре $t=30^\circ\text{C}$ и $S_A = 0 \div 40 \text{ г/л}$.

Оценка аномалии абсолютной солености δS_A для каждого из указанных окраинных и внутренних морей должна производиться по соотношению

$$\delta S_A = S_A - S_p = S_A - \frac{35,16504}{35} S_p. \quad (8)$$

Суммарная погрешность определения аномалии абсолютной погрешности будет определяться двумя составляющими – погрешностью оценки або-

лютной солености, вычисленной по измерениям плотности ареометром или вибрационным плотномером ΔS_A и погрешностью измерения практической солености с помощью лабораторного солемера ΔS_p . Допускаемая независимость этих погрешностей и их случайную природу, а также учитывая, что $\frac{35,16504}{35} \approx 1$, можно написать, что

35

$$\Delta(\delta S_A) = \sqrt{(\Delta S_A)^2 + (\Delta S_p)^2}. \quad (9)$$

Для конкретных рассмотренных случаев получим:

- 1) Определение $\Delta(\delta S_A)$ с помощью плотномера с $\Delta\rho = 0,01 \text{ г/л}$ и измерение практической солености с помощью лабораторного солемера с $\Delta S_p = 0,002 \text{ г/кг}$:

$$\Delta(\delta S_A)_1 = \sqrt{(0,0095)^2 + (0,002)^2} = \\ = 0,0097 \text{ г/кг.}$$

- 2) Определение $\Delta(\delta S_A)$ с помощью плотномера с $\Delta\rho = 0,003 \text{ г/л}$ и измерение S_p с помощью лабораторного солемера $\Delta S_p = \pm 0,002 \text{ г/кг}$:

$$\Delta(\delta S_A)_2 = \sqrt{(0,0029)^2 + (0,002)^2} = \\ = 0,0035 \text{ г/кг.}$$

Другой способ измерения плотности в лабораторных условиях возможен путем прямого измерения показателя преломления одновременно в нескольких частотных диапазонах.

Возможность подобного способа возникает из-за влияния коэффициента удельной рефракции в формуле Лоренца-Лорентца

$$\alpha\rho = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (10)$$

где ρ – плотность; α – коэффициент удельной рефракции; n – индекс рефракции.

Коэффициент удельной рефракции имеет некоторое отличие для различных районов океана. При одновременном

измерении n на нескольких частотах, в результате измерения имеем несколько величин $n(f)$ при постоянной величине ρ . При этом появляется возможность попутно определить значение удельной рефракции (α). В работах [9 – 12] приводятся различные модели зависимости α от λ . Максимальная зависимость по этим моделям не превышает $1 \cdot 10^{-4}$, а практическая независимость α от температуры, солености и давления объясняется их слабым воздействием на поляризацию молекул, в отличии от более сильной зависимостью от λ .

Подобного рода измерения позволяют, при необходимости, не только измерять плотность, но и уточнить значения удельной рефракции для отдельных районов.

Заключение. Представленный материал является первым вариантом методики практической оценки абсолютной солености S_A и аномалии солености δS_A для вод с отличным от стандартной воды составом (в первую очередь вод Черного и Азовского морей). Использование стандартных ареометров вызвано тем, что имеется в наличии. Способы измерения плотности морской воды оптическими методами, которые рассматриваются в работах [9 – 12], известны, однако при создании термодинамического уравнения состояния TEOS-10 они не использовались. Возможно, это вызвано все-таки недостаточностью изученности оптических методов измерения плотности морской воды или какими-то другими причинами, которые авторам настоящей публикации пока неизвестны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- IOC, SCOR and IAPSO, 2010. The international thermodynamic equation of Seawater-2010: Calculation and use of thermodynamic properties. Intergovernmental oceanographic Commission, Manuals and Guides No, 56, UNESCO (English). – P. 196 Available from <http://www.TEOS-10.org>
- Millero F.J., Feistel R., Weight D.G. and McDougall T.J. 2008. The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale // Deep-Sea Res. – I. – 55. – P. 50 – 72.
- McDougall T.J., Jacket D.R. and Millero F.J. 2011. An algorithm for estimating Absolute Salinity in the global ocean. Submitted to Ocean Science a preliminary version is available at Ocean Sci. Discuss. – 6. – P. 215 – 242.
<http://www.oceanscidiscover.net/6/215/2009/osd-6-215-2009-print.pdf>
- Feistel R., Weinreben S., Wolf H., Seitz S., Spitzer P., Adel B., Nausch G., Schneider B. And Wright D.G. Ocean Sci., 6, 3 – 24, 2010.
<http://www.ocean-sci.net/6/3/2010/>
- Океанографические таблицы // (издание 4-е, переработанное и дополненное). – Л.: Гидрометеоиздат, 1975. – 478 с.
- ГОСТ 18481-81. Ареометры и цилиндры стеклянные.
- ГОСТ 8.428-81. Ареометры. Значения коэффициентов поверхностного натяжения жидкостей.
- ГОСТ 28947-91. Ареометры стеклянные. Стандартные значения коэффициента объемного термического расширения.
- Quan X. and Fry E.S., Empirical equation for the index of refraction of seawater, Appl. Opt. 1995. – №34. – P. 3477 – 3480.
- Schiebener P., Straub J., Levitt Sengers J.M.H., and Gallagher J. S. Refractive index of water and steam as a function of wavelength, temperature and density // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1990. – № 19. – P. 677 – 717.
- Paul D.T., Huibers, Models for wavelength dependence of the index of refraction of water // Appl. Opt. 1997. – № 36. – P. 3785 – 3787.
- Measurement of the group refractive index in seawater at the ANTARES site // Version 1, Date: 18.4.2011.
- Пеньков М.Н. Оптические датчики для измерения плотности морской воды *in situ* // Системы контроля окружающей среды. – Севастополь: МГИ НАН Украины. – 2013. – Вып. 19. – С. 51 – 54.