

## К ВОПРОСУ О НОВОЙ МЕТОДИКЕ ИЗМЕРЕНИЙ ПРАКТИЧЕСКОЙ СОЛЕННОСТИ МОРСКОЙ ВОДЫ

*В.И. Забурдаев, В.П. Бережной,  
К.А. Кузьмин*

Морской гидрофизический институт  
НАН Украины  
г. Севастополь, ул. Капитанская, 2  
E-mail: oaoi@alpha.mhi.iuf.net

*В статье обсуждаются вопросы методики измерения абсолютной и практической солёности морской воды в пробах с помощью лабораторных солемеров in vitro, обеспечивающие наилучшую сохранность физико-химических свойств воды in situ.*

**Введение.** В последнее время и особенно в связи с принятием нового международного термодинамического уравнения состояния морской воды TEOS-10 [1], в печати и на сайтах ИНТЕРНЕТ много внимания уделяется определению абсолютной солёности  $S_A$  по результатам измерения практической солёности  $S_p$  в соответствии со шкалой практической солёности ШПС-1978. При этом отмечается, что ШПС-1978 не учитывает влияния на солёность нерастворённых (недиссоциированных) солей, а также изменчивость относительного ионного состава морской воды как по глубине, так и по пространству Мирового океана. Что касается влияния межюнной изменчивости на достоверность измерения солёности по электрической или относительной электрической проводимости  $R_t$  морской воды, то эти вопросы поднимались во многих работах, в том числе [2–7], а также позже в [8]. Особенно этому вопросу уделяется большое внимание в работах [9, 10], в которых дается модель изменений электрической проводимости, практической и абсолютной солёности морской воды из-за вариации относительного химического состава в зависимости от различных условий (например, в результате изменчивости концентрации газовых компонентов в поверхностных и глубинных водах, слабо ионизированных солевых образований в виде соединений кремния, нитратов и др.).

Авторы работы [11] в связи с этим говорят, что поднятые с глубины пробы воды для измерений относительной электрической проводимости и последующего вычисления практической солёности  $S_p$  под воздействием изменяющихся температуры и давления могут изменять свой солевой состав и, следовательно, изменять представление об истинной (глубинной) солёности. Более того, они предполагают, что за время приспособления глубинных проб к окружающей температуре (18 – 25) °С, при которой производится измерение относительной электрической проводимости с помощью лабораторных солемеров типа AUTOSAL-8400B, также могут происходить изменения межюнных соотношений в составе отобранных проб воды. Для доказательства этого они приводят экспериментальные данные, полученные с помощью недавно созданного в фирме RBR Ltd (Канада) микросолемера MS-310, которые позволили им сделать подобный вывод.

В настоящей статье сделана попытка объяснения возможных причин, приведших к различию показаний солемера MS-310 при температуре 2 – 5 °С сразу после подъема проб с помощью кассеты батометров зондирующего комплекса SBE-911 и после выдержки их для приведения температуры проб к температурному режиму, при котором могут работать солемеры AUTOSAL-8400B.

**Краткая информация об измерительном средстве в предлагаемой новой методике измерений.** Авторы работы [11] сами отмечают, что «новое – это хорошо забытое старое» и говорят, что новизна нового солемера MS-310 заключается в том, что он позволяет произвести прямое измерение относительной электрической проводимости, т.е. дает непосредственный результат

$$R_t = \frac{\chi_{\chi,t,0}}{\chi_{35,t,0}}, \text{ где } \chi_{\chi,t,0} - \text{удельная электрическая проводимость исследуемой}$$

воды с солёностью  $S_x$  при температуре  $t$  и атмосферном давлении;  $\chi_{35,t,0}$  – удельная электрическая проводимость стандартной морской воды с солёностью  $S_{35}$

при той же температуре  $t$  и атмосферном давлении.

Прямое измерение  $R_t$  в принципе известно еще с 30-х годов прошлого века, но оно производилось при использовании двух отдельных контактных ячеек, соединенных в мостовую схему и помещенных в жидкостный термостат. При этом температура термостата поддерживалась равной или близкой к температуре пробы *in situ* (в месте отбора пробы), либо при какой-то другой температуре. В микросолемере MS-310 вместо электродных ячеек используются две индуктивные ячейки также заполненные исследуемой водой соленостью  $S_x$  и образцовой (стандартной) морской водой с соленостью  $S_{35}$  и помещенные в масляный пассивный термостат с хорошей перемешиваемостью. Температура в термостате измеряется в пределах 0 – 35 °С с погрешностью не более 0,002 °С.

Прототип такого солемера под названием СОКОЛ (МГИ 4602) был разработан в Специальном конструкторско-технологическом бюро Морского гидрофизического института Академии наук Украинской ССР в 1986 – 1990 гг. и внедрен в эксплуатацию в 1991 году, когда в 43-м рейсе НИС «Академик Вернадский» было проведено его сличение с канадским солемером AUTOSAL-8400A специалистами Англии, США, СССР, Испании в преддверии начала международного эксперимента WOCE [12]. Принцип действия и структурно-функциональная схема солемера описаны в статье [13].

Поскольку конкретные характеристики последней модели MS-310 и солемера СОКОЛ приведены в работах [11] и [14] соответственно, в таблице упомянуты только их наиболее важные параметры (см. табл. 1).

Таблица 1

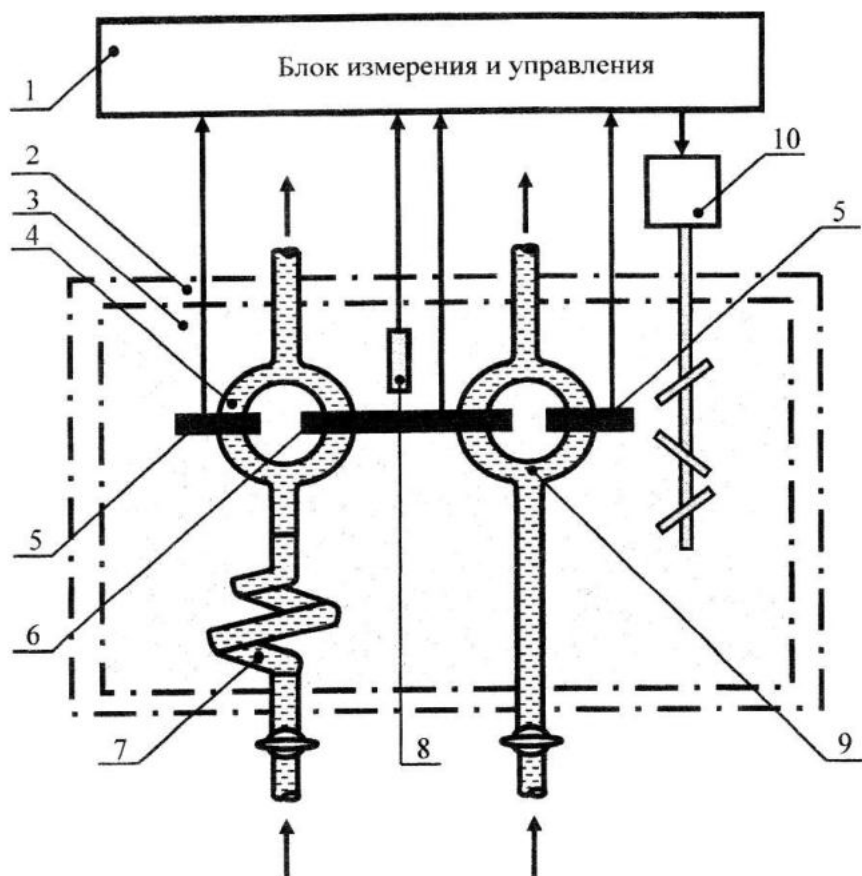
Характеристики микросолемера MS-310 и солемера СОКОЛ (МГИ 4602)

Наименование характеристики	СОКОЛ (МГИ 4602)	MS-310
Диапазон измерений практической солености	2 – 42	2 – 42
Время обработки одной пробы	10 мин.	~ 2 мин.
Нелинейность	-0,001 – 0,0027	± 0,002
Разрешающая способность	<0,0003	<0,0002
Погрешность	± 0,005	± 0,002 (при температуре $t_{\text{калибр}} \pm 4$ °С)
Время подготовки к работе и калибровки	~ 1 час	30 мин.
Емкость масляного термостата	~ 1 л	~ 2 л
Объем измерительных ячеек	10 мл	15 мл

На рис. 1 в упрощенном виде показана структурная схема солемеров MS-310 и СОКОЛ.

**Результаты сличений солемеров СОКОЛ, AUTOSAL-8400A и STD-системы MARK-III B.** В отчете [12] подробно представлены результаты сличений по пробам Российской нормальной воды (Russian Reference Water – RRW) с соленостью 35; 10; 20; 30; 40 при использовании в качестве стандарта воды IAPSO серии P114.

В данной статье представлены только результаты по средним значениям солености и средним квадратическим отклонениям, полученным по измерениям каждого прибора. В табл. 2 показаны данные измерений солености проб серий C-141, C-145, C-149 Российской нормальной воды с соленостью  $S_{RRW} \approx 35$ , а в табл. 3 – по пробам воды с соленостью 10; 20; 30; 40.



1 – блок измерения и управления; 2 – пассивный термостат; 3 – масло; 4 – индуктивная ячейка с исследуемой водой; 5, 6 – питающий и выходной трансформаторы; 7 – змеевик (только в MS-310 – идея, заимствованная от AUTOSAL); 8 – датчик температуры; 9 – индуктивная ячейка со стандартной водой; 10 – мешалка

Р и с. 1. Упрощенное изображение основных функциональных узлов солемеров типа СОКОЛ и MS-310

Примечание. В солемере СОКОЛ датчик температуры 8 отсутствует. Температура в термостате измеряется по удельной электрической проводимости стандартной воды в образцовой ячейке 9.

Таблица 2

Результаты сличений солемеров при солёности проб  $S \approx 35$

Серия Российской нормальной воды (и ее солёность по этикетке)	Показания солемера СОКОЛ		Показания солемера AUTOSAL-8400A		Расхождение средних значений $\bar{S}_{СОК} - \bar{S}_{АУТ}$
	среднее значение солёности, $\bar{S}_{СОК}$	среднее квадратическое отклонение, $\bar{\sigma}_{СОК}$	среднее значение солёности, $\bar{S}_{АУТ}$	среднее квадратическое отклонение, $\bar{\sigma}_{АУТ}$	
C-141 ( $S = 35,0035$ )	35,0030	0,0006	35,0026	0,0009	0,0004
C-145 ( $S = 35,0039$ )	35,0019	0,0008	35,0032	0,0010	-0,0013
C-149 ( $S = 35,0043$ )	35,0023	0,0010	35,0027	0,0006	-0,0004

Таблица 3

Результаты сличений солемеров при солености  $S_{RRW} \approx (10 - 40)$ 

Номинальное значение солености, $S_{RRW}$	Показания солемера СОКОЛ		Показания солемера AUTOSAL-8400A		Расхождение средних значений $\bar{S}_{СОКОЛ} - \bar{S}_{АУТ}$
	температура, °C	среднее значение, $\bar{S}_{СОКОЛ}$	температура, °C	среднее значение, $\bar{S}_{АУТ}$	
10	23,3÷23,02	10,17485	24	10,17517	-0,00032
20	22,97÷23,06	20,2137	24	20,2126	0,0011
30	23,18÷23,26	29,9874	24	29,9864	0,0010
40	23,90÷23,08	40,0144	24	40,0146	-0,0002
Среднее квадратическое отклонение по всем измерениям					
$\sigma_{СОКОЛ} = 0,0014$			$\sigma_{АУТ} = 0,0010$		

Как видно из приведенных результатов сличений расхождения в показаниях средних значений при нормальной комнатной температуре и температуре проб воды, равной или близкой к комнатной, не превышают  $\Delta \bar{S} = (-0,0013 - 0,0011)$  для проб воды с соленостью  $S_{RRW} = (10 \div 40)$  при среднем квадратическом отклонении случайной составляющей погрешности не более  $\sigma_{СОКОЛ} \leq 0,0014$  и  $\sigma_{АУТ} = 0,001$  для соле-

меров СОКОЛ и AUTOSAL соответственно.

В результате показаний солемеров при работе с пробами воды, взятыми с глубин от поверхности до 3000 м с помощью кассеты батометров, было установлено (см. табл. 4), что среднее расхождение в показаниях солемеров СОКОЛ и AUTOSAL может быть аппроксимировано следующим выражением

$$\Delta \bar{S}_i = (\bar{S}_{СОКОЛ})_i - (\bar{S}_{АУТ})_i = -0,0084 + 0,00033 \theta, \quad (1)$$

где  $\theta$  – потенциальная температура морской воды в месте отбора проб (*in situ*).

Таблица 4

Осредненные расхождения в показаниях солемеров СОКОЛ, AUTOSAL-8400A и CTD-системы MARK-IIIВ в зависимости от потенциальной температуры в месте отбора пробы

Потенциальная температура, $\theta$ , °C	Расхождения в показаниях солемеров		
	$(\Delta \bar{S})_1 = \bar{S}_{СОКОЛ} - \bar{S}_{АУТ}$	$(\Delta \bar{S})_2 = \bar{S}_{CTD} - \bar{S}_{АУТ}$	$(\Delta \bar{S})_3 = \bar{S}_{CTD} - \bar{S}_{СОКОЛ}$
21	-0,0023	0,0131	0,0155
15	-0,0036	0,0100	0,0119
10	-0,0043	0,0113	0,0164
5	-0,0090	0,0086	0,0138
2,5	-0,0070	0,0092	0,0162

Примечание. CTD-система "MARK-IIIВ" не был откалиброван.

При этом погрешность аппроксимации разницы средних значений солености не превышает  $\pm 0,001$ . Правда, среднее квадратическое отклонение каждой текущей разницы от среднего значения достигает  $\sigma(\Delta S_i - \Delta \bar{S}_i) \approx 0,0033$ .

Причина расхождения в показаниях солемеров СОКОЛ и AUTOSAL, а также зависимость этого расхождения от потенциальной температуры в месте отбора проб была объяснена в процессе подготовки отчета [12] и заключалась в том, что пробы воды для солемера СОКОЛ отбирались из 10-литровых пробоотборников сразу после подъема кассеты батометров на палубу (т.е. тогда, когда температура воды в пробоотборниках еще была намного холоднее окружающей температуры и тем холоднее, чем ниже была температура в месте отбора пробы).

Отбор проб производился в бутылки емкостью 0,5 л, которые затем переносились в лабораторию, где размещался солемер СОКОЛ. Температура в лаборатории находилась в пределах 22,5 – 23,5 °С и пробы отобранной воды выдерживались в течении 10 – 20 часов, а затем измерялась соленость. Пробы глубинной воды в 0,5 литровых бутылках за этот промежуток времени не успевали нагреться естественным путем до температуры масла в термостате солемера (следовательно, и до температуры стандартной морской воды IAPSO в образцовой ячейке солемера), что приводило к пониженному значению удельной электрической проводимости исследуемой воды (т.е. к пониженному значению относительной электрической проводимости) и, следовательно, к пониженному значению вычисленной солености исследуемой глубинной воды. В результате простейших оценок оказалось, что для кажущегося уменьшения солености пробы на  $\Delta S = 0,008$  достаточно разницы в температуре воды в измерительной и образцовой ячейке  $t_{изм.} - t_{обр.} \approx -0,01$  °С. Это говорит о том, что интенсивное перемешивание масла в пассивном термостате в течение 10 мин. (требуемое время на одно измерение, указанное в инструкции по эксплуатации солемера СОКОЛ) не обеспечивает необходимого

выравнивания температур в ячейках с исследуемой и образцовой водой.

В связи с тем, что CTD-система MARK-III В не была откалибрована до начала работ по сличению солемеров, приведенная в табл. 4 информация о средних разницах  $(\Delta \bar{S})_2 = \bar{S}_{CTD} - \bar{S}_{AUT}$  и  $(\Delta \bar{S})_3 = \bar{S}_{CTD} - \bar{S}_{СОК}$  не может быть использована для качественного анализа, хотя в общем виде она подтверждает наличие систематической разности между  $\bar{S}_{СОК}$  и  $\bar{S}_{AUT}$  в зависимости от потенциальной температуры.

**Результаты сличений солемеров MS-310 и AUTOSAL-8400B и CTD-комплекса SBE-911.** В работе [11] приведены результаты сличений MS-310 и AUTOSAL-8400B, а также приведены сравнения их показаний с данными зондирующего CTD-комплекса SBE-911. В отличие от сличений, приведенных в предыдущем разделе, сравнение показаний CTD-комплекса и солемеров производилось не в зависимости от потенциальной температуры отобранных проб, а в зависимости от давления (глубины) в месте отбора.

К сожалению, это не позволяет корректно сопоставить полученные результаты, однако, учитывая практически однозначную связь понижения потенциальной температуры с ростом глубины, всё же можно рассматривать глубину и потенциальную температуру как родственные параметры, относительно которых произведен анализ различий в показаниях солености разными солемерами и CTD-системой.

Методика исследований, заключалась в том, что в диапазоне глубин от 1000 до 5000 метров производилось зондирование CTD-комплексом SBE-911 с отбором 9 – 11 проб воды. После подъема комплекса за короткое время, чтобы не согрелась вода в батометрах, производился отбор проб как минимум в три колбы из каждого батометра, в результате чего получались три дублирующие серии проб.

Первая серия помещалась в холодильную камеру с температурой 2–5 °С, где к этому времени уже находился и был подготовлен к работе микросолемер

MS-310. В соответствии с инструкцией по эксплуатации микросолемера производились измерения солёности проб первой серии, обозначенные авторами как  $S_{MS}(fresh)$ , то есть, солёность свежей (только из моря) воды.

Вторая и третья дублирующие серии проб после отбора помещались в лабораторию, где размещался солемер AUTOSAL. Пробы выдерживались необходимое время. За это время микросолемер из холодильной камеры переносился в эту же лабораторию и выдерживался до момента, когда температура масла в термостате принимала окружающую температуру. После этого в пробах второй и третьей дублирующих серий производили измерения солёности солемерами AUTOSAL и MS-310, а результаты обозначали  $S_{AS}$  и  $S_{MS}(AS)$  соответственно.

На рис. 2 под обозначением  $(\Delta S)_1$  в зависимости от глубины показана разница  $(\Delta S)_1 = S_{MS}(fresh) - S_{MS}(AS)$  результатов измерения солёности с помощью MS-310 при низкой температуре проб и при комнатной температуре в соответствии с условиями, при которых работал AUTOSAL.

Среднее значение  $(\overline{\Delta S})_1 = -0,0024$  при среднем квадратическом отклонении  $\sigma(\Delta S)_1 = 0,0008$ .

Как нетрудно заметить из рис. 2, четко прослеживается связь между  $(\Delta S)_1$  и давлением  $P$ , причем

$$(\Delta S)_1 = -1,40 \cdot 10^{-4} - 1,20 \cdot 10^{-4} \cdot P$$

со средним квадратическим отклонением  $\sigma^*(\Delta S)_1 = 0,00035$ .

Под обозначением  $(\Delta S)_2$  (см. рис. 3) представлена разница

$$(\Delta S)_2 = S_{MS}(AS) - S_{AS},$$

где  $(\overline{\Delta S})_2 = 0,0000$ , а среднее квадратическое отклонение  $\sigma(\Delta S)_2 = 0,0010$ . При этом какой-либо очевидной связи между  $(\Delta S)_2$  и давлением не обнаруживается. Таким образом, систематическое расхождение в показаниях MS-310 и

AUTOSAL при нормальной комнатной температуре отсутствует.

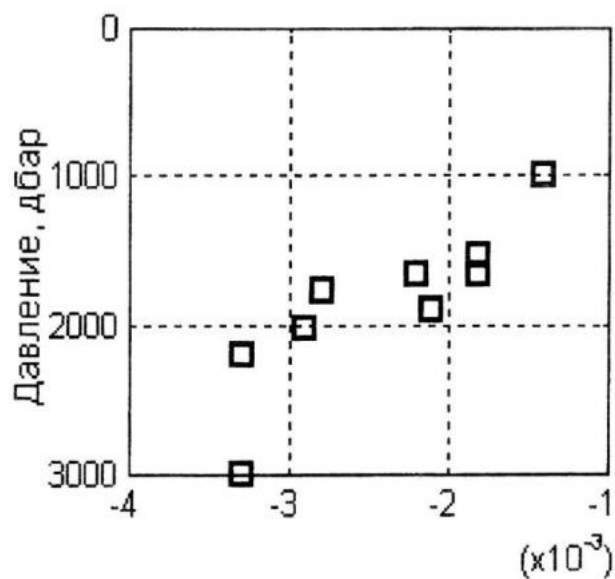
И, наконец, на рис. 4 представлена разница  $(\Delta S)_3 = S_{SBE} - S_{MS}(fresh)$  в зависимости от давления, в которой среднее значение  $(\Delta S)_3 = -0,0001$ , а среднее квадратическое отклонение  $\sigma(\Delta S)_3 = 0,0008$ . Именно этот результат дал основание авторам работы [11] сделать заключение о том, что методика измерения солёности проб, поднятых с глубины, где температура значительно отличается от температуры в помещении, в котором производятся измерения с помощью солемеров типа AUTOSAL, может привести к изменению газового или солевого состава проб как в силу воздействия воздуха, так и температуры окружающей среды в процессе отборов проб и измерения солёности.

Однако одного эксперимента, вероятно, недостаточно, хотя физика возможного процесса изменения состояния пробы морской воды понятна. По нашему мнению для подобного заключения необходима безукоризненная работа как солемера MS-310, так и CTD-системы SBE или какой-либо другой, производящей измерение солёности *in situ*.

В этой связи нам хочется показать на примере испытаний аналогичного солемера СОКОЛ в 2008 году, что интервала времени измерения для солемера MS-310 около двух минут может быть недостаточно для полного теплового уравнивания воды в измерительной и образцовой ячейках при измерении солёности проб, имеющих температуру, отличную от температуры в термостате солемера.

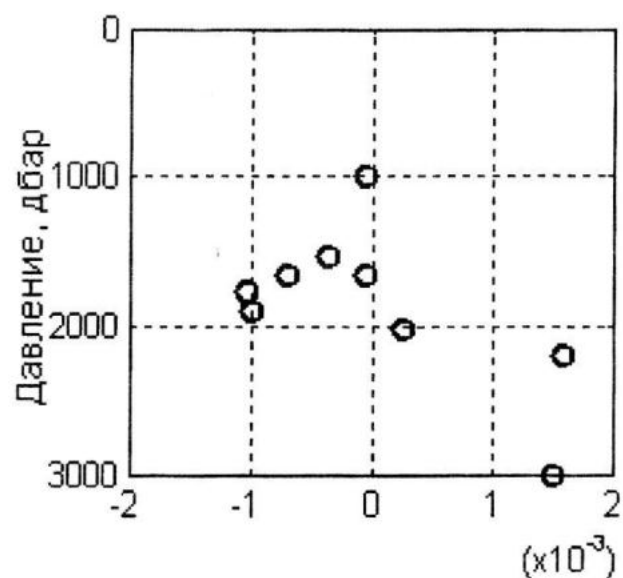
**Результаты исследования тепловых процессов в пассивном масляном термостате и в ячейках с исследуемой и стандартной водой солемера СОКОЛ.** Особенность солемеров СОКОЛ и MS-310, как уже говорилось выше, заключается в том, что они позволяют производить прямое измерение относительной электрической проводимости исследуемой воды. При этом почти на порядок уменьшаются требования к точности измерения температуры термостата. Однако остается одно жесткое условие – температура проб в ячейках с исследуемой и образцовой водой должна быть одинаковой в пределах  $\pm(0,0005 - 0,001)$  °C.

$$(\Delta S)_1 = S_{MS}(fresh) - S_{MS}(AS)$$



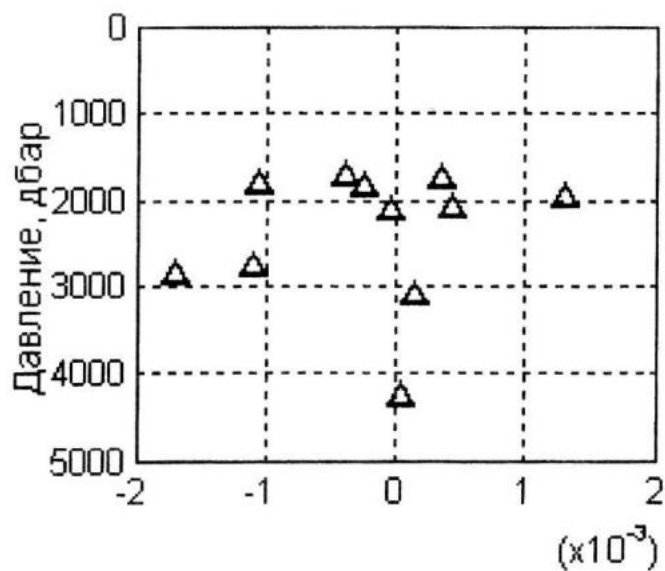
Р и с. 2. Разница в показаниях MS-310 солёности проб, измеренных при температуре 2 – 5 °С сразу после отбора проб и при комнатной температуре после выдержки

$$(\Delta S)_2 = S_{MS}(AS) - S_{AS}$$



Р и с. 3. Разница в показаниях солёности солемеров MS-310 и AUTOSAL после выдержки проб воды при комнатной температуре

$$(\Delta S)_3 = S_{SBE} - S_{MS}(fresh)$$



Р и с. 4. Разница в показаниях солёности CTD-комплексом SBE-911 *in situ* и солемером MS-310 при температуре 2 – 5 °С сразу после отбора проб

Именно неодинаковость температур проб воды в ячейках с исследуемой и образцовой водой в солемере СОКОЛ привела в 1991 году к большой разнице в показаниях солености по сравнению с солемером AUTOSAL, в термостате которого поддерживалась температура постоянной в пределах  $\pm 0,001$  °С или ее уход учитывался при вычислении солености.

При прямом измерении относительной проводимости необходимо добиваться полной одинаковости температур ячеек и жестко соблюдать режим обеспечения этого условия. Ситуация усложняется тем, что при использовании индуктивных датчиков электропроводимости, как правило, используется в качестве рабочей жидкости термостата трансформаторное или веретенное масло, обладающее наименьшей вязкостью и лучшей перемешиваемостью. Однако теплоемкость масла в три раза меньше

теплоемкости воды, что требует увеличения объема масла и времени для обеспечения необходимой стабильности и однородности температуры в термостате.

Оценим возможное значение изменчивости средней температуры в термостате при заливке в исследуемую ячейку воды с температурой, равной

$$t_{И.В.} = t_T + (\Delta t)_{И.В.}, \quad (2)$$

где  $t_T$  – температура в термостате до заливки исследуемой воды.

Значение установившейся после заливки и интенсивного перемешивания температуры в термостате (при условии отсутствия теплового излучения) будет равно

$$t_T^* = t_T + (\Delta t)_T, \quad (3)$$

где  $(\Delta t)_T$  определяется по следующей формуле

$$(\Delta t)_T = \frac{m_{И.В.} \cdot c_{И.В.} \cdot (\Delta t)_{И.В.}}{m_{И.В.} \cdot c_{И.В.} + m_M \cdot c_M + m_{Тр.} \cdot c_{Тр.} + m_{СТ.} \cdot c_{СТ.} + m_{О.В.} \cdot c_O} = 0,0287 \cdot (\Delta t)_{И.В.}, \quad (4)$$

где  $m_{И.В.} = m_{О.В.} = 0,010$  кг – масса воды в измерительной и образцовой ячейках;

$c_{И.В.} = c_{О.В.} = 4,0$  кДж/кг·К – теплоемкость воды в ячейках;

$m_M = 0,87$  кг – масса трансформаторного масла в термостате;

$c_M = 1,46$  кДж/кг·К – удельная теплоемкость трансформаторного масла;

$m_{Тр.} = 0,085$  кг – масса всех трансформаторов;

$c_{Тр.} = 0,1$  кДж/кг·К – теплоемкость трансформаторов;

$m_{СТ.} = 0,029$  кг – масса стекла обеих ячеек;

$c_{СТ.} = 0,89$  кДж/кг·К – теплоемкость стекла ячеек.

В табл. 5 представлены осредненные по десяти отсчетам результаты показаний изменчивости солености исследуемой пробы, температура которой при заливке в ячейку была выше температуры в термостате и, следовательно, выше температуры образцовой воды в опорной ячейке.

Поскольку истинная температура исследуемой воды, поступившей непосредственно в ячейку, неизвестна (часть тепла было отдано шлангам, по которым она проходила), ее можно оценить как по разнице  $\Delta S = S_1 - S_{уст.}$ , так и по

разнице  $\Delta R_t = (R_t)_1 - (R_t)_{уст.}$ , что равнозначно ( $S_1$  и  $(R_t)_1$  – отсчеты  $S$  и  $R_t$  в первую минуту). Не приводя промежуточных преобразований, найдем значение  $(\Delta t)_{И.В.}$  по формуле

$$(\Delta t)_{И.В.} = \frac{(R_t)_1 - (R_t)_{уст.}}{(R_t)_{уст.} \cdot \alpha_t}, \quad (5)$$

где  $\alpha_t = \frac{\partial \chi}{\partial t} \cdot \frac{1}{\chi} \approx 0,026 \cdot (°C)^{-1}$  – температурный коэффициент удельной электрической проводимости морской воды с соленостью  $S \approx 35$ .



Таблица 5

Экспериментальные данные по проверке температурного режима в термостате и показаний солемера ( $S_{уст.} = 34,8700$ ;  $(t_{O.B.})_{нач.} = 19,899$  °C)

Время абсолютное, час, мин	Текущее время с начала измерений, час, мин	Температура воды в образцовой ячейке, $t_{O.B.}$ , °C	Текущее значение относительной электрической проводимости, $(R_1)_{И.В.}$	Текущее показание солемера по солености, $S_i$	Изменение показаний солености во времени, $\Delta S = S_i - S_{уст.}$	Изменение температуры в ячейке с образцовой водой, $(\Delta t)_{O.B.} = t_{O.B.} - (t_{O.B.})_{нач.}$	Разница температуры воды в ячейках $\Delta t_{яч.} = t_{И.В.} - t_{O.B.}$
1	2	3	4	5	6	7	8
13.26	0	—	—	—	—	—	—
13.27	1	19,899	1,021414	35,8427	0,9727	0,000	1,0512
13.30	4	19,933	1,007132	35,2815	0,4115	0,034	0,4029
13.32	6	19,949	1,000295	35,0116	0,1416	0,050	0,1391
13.34	8	19,951	0,997817	34,9143	0,0443	0,052	0,0435
13.36	10	19,939	0,997417	34,8985	0,0285	0,040	0,0280
13.38	12	19,9364	0,997010	34,8826	0,0126	0,0374	0,0123
13.40	14	19,9333	0,996848	34,8761	0,0061	0,0343	0,0061
13.42	16	19,9323	0,996773	34,8734	0,0034	0,0333	0,0032
13.44	18	19,9321	0,996746	34,8723	0,0023	0,0331	0,0022
13.46	20	19,9317	0,996736	34,8719	0,0019	0,0327	0,0018
13.48	22	19,9316	0,996732	34,8717	0,0017	0,0326	0,0016
13.50	24	19,9312	0,996728	34,8715	0,0015	0,0322	0,0015
13.52	26	19,9311	0,996690	34,8701	0,0001	0,0321	0,000
13.54	28	19,9310	0,996690	34,8700	0,0000	0,0320	0,000
13.56	30	19,9315	0,996701	34,8704	0,0004	0,0325	0,0004
13.58	32	19,9323	0,996706	34,8706	0,0006	0,0333	0,0006

Подставляя в формулу (5) значения  $(R_t)_1$  и  $(R_t)_{уст.}$  из табл. 4 получим

$$(\Delta t)_{н.в.} = t_{н.в.} - t_T = t_{н.в.} - t_{O.в.} = 1,0512 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Следовательно, в первую минуту работы солемера СОКОЛ, температура исследуемой воды была выше температуры термостата и температуры ячейки с образцовой водой на 1,0512  $^\circ\text{C}$ .

Для вычисления разницы температуры воды в измерительной и стандартной ячейках, достаточно в формулу (5) подставить вместо  $(R_t)_1$  значения  $(R_t)_4$ ,  $(R_t)_6$  и т.д., соответствующие длитель-

$$(\Delta t)_{O.в.} = (\Delta t)_T = 0,0287 \cdot (\Delta t)_{н.в.} = 0,0287 \cdot 1,0512 = 0,0302 \text{ } ^\circ\text{C},$$

что всего на 0,0018  $^\circ\text{C}$  меньше по сравнению с реальным изменением температуры в образцовой ячейке в момент установления теплового равновесия (28-я минута после заливки теплой исследуемой воды в измерительную ячейку).

Из табл. 5 видно кажущееся уменьшение солёности воды в измерительной ячейке в зависимости от времени. Там же представлено изменение температуры воды в образцовой ячейке. К восьмой минуте температура в образцовой ячейке достигла экстремума (0,052  $^\circ\text{C}$ ), а затем начала медленно снижаться до установившегося значения (0,0320  $^\circ\text{C}$ ). Наличие экстремума свидетельствует о том, что вначале тепло от измерительной ячейки нагрело только ближайший объем масла и часть образцовой ячейки, а затем это тепло распространялось на весь объем масла и температура в образцовой ячейке начала медленно падать.

Как хорошо видно по данным табл. 5, при повышенной или пониженной температуре исследуемой пробы относительно температуры в термостате (в образцовой ячейке) на 1  $^\circ\text{C}$ , температура в ячейках становится равной в пределах  $\pm 0,001 \text{ } ^\circ\text{C}$  после интенсивного перемешивания в течение не менее 26 – 28 минут.

Точно неизвестно, насколько температура глубинных проб воды в эксперименте по сличению солемеров в 43-м рейсе НИС «Академик Вернадский» [12] была ниже температуры термостата (температуры ячейки с образцовой водой) в момент начала измерений солеме-

ности выдержки, выраженной в минутах. Изменение показаний солёности и разницы температур воды в измерительной и образцовой ячейках представлены в столбцах 6 и 8 табл. 5 соответственно.

Окончательную разницу между температурой в образцовой ячейке до заливки подогретой пробы и после интенсивного перемешивания можно найти по формуле

ром СОКОЛ, но можно отметить, что десяти минут на выдержку воды в измерительной ячейке и производство одного измерения оказалось недостаточно. Можно с уверенностью сказать, что систематическому расхождению в показаниях солемеров СОКОЛ и AUTOSAL, равному  $\Delta S = S_{СОК} - S_{АУТ} = -0,005$ , соответствует разница в исходной температуре проб исследуемой и образцовой воды при выдержке в течение 10 минут, равная

$$(\Delta t)_{н.в.} = t_{н.в.} - t_{O.в.} \approx 0,15 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

В заключении данного раздела следует отметить, что солемер СОКОЛ разрабатывался как образцовое средство для метрологической аттестации зондирующих STD-комплексов при выпуске их из производства, а также в процессе эксплуатации. При этом не предусматривалась массовая обработка проб и тем более в сжатые сроки. В связи с этим практически всегда хватало времени на выравнивание температуры проб исследуемой воды и температуры в термостате в целях обеспечения наилучшей для солемера СОКОЛ точности измерений.

**Заключение.** В заключении работы [11] авторы подробно рассматривают условия высокоточного измерения солёности морской воды как *in situ*, так и *in vitro*. При этом отмечают, что результаты измерений практической солёности проб морской воды на борту судна приборами прямого измерения относительной электрической проводимости (т.е. такими, как солемер MS-310) сразу

после отбора проб воды в температурных условиях, близких к условиям *in situ*, наиболее точно (в пределах  $\Delta S = 0,001 - 0,0015$ ) совпадают с результатами прецизионных измерений STD-системами *in situ*. При этом предполагается, что био-физико-химические свойства отобранных проб практически не изменяются и не отличаются от свойств *in situ*. На самом деле температура и давление воды в пробоотборниках начинают изменяться, а газы улетучиваются с началом подъема из глубины STD-комплекса с кассетой батометров (при этом изменяется и удельный объем воды).

Таким образом, только что поднятая с глубины вода уже другая и отличается от воды, которой она была *in situ*. Предлагаемой методикой можно только уменьшить степень влияния изменчивости температуры проб в процессе ее выстайвания в лаборатории на био-физико-химическую деградацию воды.

Проведенные исследования солемера СОКОЛ в морских условиях при массовой обработке проб [12] показали недостаточное совершенство термостата в части скорости перемешивания масла и обеспечения равенства температур в ячейках с исследуемой и образцовой водой.

Известно о том, что при прямом измерении относительной электрической проводимости  $R_t$  снижаются требования к точности поддержания температуры в термостате  $t_T$ , которая необходима для перевода  $R_t$  в  $S$ , а действительное значение  $R_t$  зависит от действительных значений температуры исследуемой  $t_{и.в.}$  и

$$(\Delta t)_{O.B.} \approx \frac{(V_m)_{MS} / (V_m)_{СОК}}{(V_y)_{MS} / (V_y)_{СОК}} \cdot a (\Delta t)_{и.в.} = 1,33 \cdot a (\Delta t)_{и.в.}, \quad (6)$$

где  $a = 0,0287$  – коэффициент, вычисленный для солемера СОКОЛ.

Следовательно,  $(\Delta t)_{и.в.} \approx \frac{(\Delta t)_T}{1,33a}$ , что

приведет к уменьшению в 1,33 раза изменения температуры в термостате (в образцовой ячейке) по сравнению с солемером СОКОЛ. По нашим оценкам выравнивание температур ячеек в

образцовой  $t_{O.B.}$  воды и становится точным только тогда, когда  $t_{и.в.} = t_{O.B.}$ .

Таким образом, грубое знание температуры термостата  $t_T$  достаточно только в том случае, когда перемешивание идеальное и различие  $(\Delta t)_{и.в.} = t_{и.в.} - t_{O.B.} < (0,0005 - 0,0002) \text{ } ^\circ\text{C}$ . Величина этой разницы может зависеть и от электрической мощности, выделяемой токами, протекающими через ячейки ( $I_y \approx 0,0001 - 3$ ) мА в зависимости от проводимости (солёности) исследуемой и образцовой воды.

Приведенные результаты в работе [11] недостаточно убедительны, хотя они являются лучшими по сравнению с результатами сличений и испытаний солемера СОКОЛ. Это связано, во-первых, с тем, что при полуторной разности объемов ячеек  $\left( \frac{(V_y)_{МС}}{(V_y)_{СОК}} = 1,5 \right)$

в СОКОЛе и MS-310, объем масла  $(V_m)_{MS}$  в термостате MS-310 в два раза больше, чем  $(V_m)_{СОК}$  в СОКОЛе (2 л вместо 1 л). Во-вторых, в MS-310 имеется змеевик (в отличие от солемера СОКОЛ) для первичного выравнивания температуры исследуемой воды и масла термостата, что способствует более быстрому приближению температуры в ячейке с исследуемой водой к температуре масла в термостате. Однако это не изменяет общего количества тепла на теплоотдачу (или на теплоприобретение) от исследуемой воды маслу. Следовательно, изменение температуры масла в термостате (воды в образцовой ячейке) при интенсивном перемешивании может быть вычислено по формуле

MS-310 до  $\pm 0,0015 \text{ } ^\circ\text{C}$  ( $\Delta S \approx \pm 0,0012$ ) при первоначальной разности  $(\Delta t)_{и.в.} = t_{и.в.} - t_T \approx \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$  и при интенсивности перемешивания как у солемера СОКОЛ потребуется не менее 20 минут. Указанное время наполнения измерительной ячейки и измерения одной пробы для MS-310 около двух минут может оказаться недостаточным.

Очень хотелось бы от создателей солемера MS-310 получить результаты испытаний, аналогичные проведенным с солемером СОКОЛ в части исследования тепловых процессов в термостате и в ячейках с исследуемой и образцовой водой. Если результаты этих испытаний покажут, что время установления показаний солемера MS-310 в 2 минуты позволяет произвести измерение солености с погрешностью менее  $\pm 0,002$  при исходной разности температур исследуемой воды и термостата  $\pm 4$  °С в диапазоне температур 2 – 35 °С, тогда действительно можно говорить о новой методике измерения солености морской воды в экспедиционных условиях *in vitro*.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IOC, SCoR and IAPSO, 2010: The international thermodynamic equation of SeaWater-2010: Calculation and use of thermodynamic properties. Intergovernmental Oceanographic 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), 196 pp.
2. Park K. Partial equivalent conductance of electrolytes in seawater. – Deep – Sea Res., 1964, **11**. – P. 729 – 736.
3. Connors D.N. and Weyl P.K. The partial equivalent conductances of salts in seawater and density / conductance relationship. – Limnol. Oceanogr., 1968, **13**. – P. 39 – 50.
4. Цурикова А.П., Цуриков В.Л. О понятии "соленость". – Океанография, 1971, **11**, вып. 2. – С. 339 – 342.
5. Connors D.N., Kester D.R. Effect of major ion variations in the Marine environment on the specific gravity – conductivity – chlorinity – salinity relationship. – Mar.Chem., 1974, **2**. – P. 301 – 314.
6. Забурдаев В.И. Методическая погрешность измерения солености морской воды по электропроводности в случае непостоянства солевого состава. – Мор. гидрофиз. исслед., 1975, № 2. – С. 108 – 119.
7. Brewer P.A., Bradshaw A. The effect of non-ideal composition of sea-water on salinity and density. – J. Mar. Res. – 1975, N2. – P. 157 – 175.
8. Забурдаев В.И. Непостоянство солевого состава морской воды и достоверность косвенных измерений солености, плотности по электрической проводимости, температуре, давлению. – МГЖ. – 1985, № 4. – С. 50 – 56.
9. Pawlowicz R. Calculating the conductivity of natural waters. Limnol. Oceanogr.-Meth., 2008. – P. 729 – 736.
10. Pawlowicz R. A model for predicting changes in electrical conductivity, practical salinity and absolute salinity of seawater due to variations in relative chemical composition. Ocean Sci., 6. – P. 361 – 378, 2010 ([www.ocean-sci.net/6/361/2010/](http://www.ocean-sci.net/6/361/2010/))
11. Igor Shkvorets, Frank Johnson, Igor Yashayaev. A new method of salinometry. <http://www.rbr-global.com>
12. Joyce T., Bacon S., Kalashnikov P.A. et al. Results of an oxygen / salinity comparison cruise on the R/V AKADEMIK VERNADSKY. WHP Office Rep. WHPO 92-3. WOCE Rep. No. 93/92. July 1992. Woods Hole, Mass. USA: UNPUBLISHED MANUSCRIPT.
13. Гаврилкин В.Г., Нагибин С.Н., Манская А.А. и др. Результаты измерений электрической проводимости и практической солености морской воды в международном проекте CCQM-P111 // Системы контроля окружающей среды / Средства, информационные технологии и мониторинг. – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2009. – С. 84 – 94.
14. Шановалов Ю.И. Образцовое средство измерения относительной электрической проводимости и электрической солености морской воды (ПОРТАСОЛ-МГИ) // Системы контроля окружающей среды. – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2010. – Вып. 13. – С. 9 – 16.