

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ
ПРОВОДИМОСТИ
И ПРАКТИЧЕСКОЙ СОЛЕННОСТИ
МОРСКОЙ ВОДЫ
В МЕЖДУНАРОДНОМ ПРОЕКТЕ
ССQM-P111**

*В.Г. Гаврилкин, С.Н. Нагибин,
А.А. Манская, М.Н. Сурду,
В.И. Забурдаев*, В.М. Ким*,
В.П. Бережной*, К.А. Кузьмин*,
Ю.И. Шаповалов**

ГП «Укрметртестстандарт»,
г. Киев, ул. Метрологическая, 4
E-mail: solution@ukrcsm.kiev.ua
*Морской гидрофизический институт
НАН Украины,
г. Севастополь, ул. Капитанская, 2
E-mail: oaoimhi@inbox.ru

*В работе освещаются результаты между-
народных сличений, проведенных в 2008 году
под эгидой консультативного комитета по
свойствам веществ международного бюро мер
и весов ССQM-P111 «Измерение практической
солёности и содержания важнейших компо-
нентов морской воды» с участием ГП «Укр-
метртестстандарт» и МГИ НАН Украины,
обсуждаются обобщенные результаты сличений
и неопределенность результатов измерений
всех участников сличений.*

Введение. В период с апреля по декабрь 2008 года были проведены международные сличения ССQM-P111 [1] по исследованию взаимосвязи практической солёности и массовой доли главных компонентов морской воды. Сличения были организованы рабочей группой WG 127 по неорганическому и электрохимическому анализу консультативного комитета по количеству вещества (ССQM) международного бюро мер и весов (BIPM) в сотрудничестве с научным комитетом по океанографическим исследованиям (SCOR) и Международной ассоциацией физических наук об океане (IAPSO). В сличениях приняли участие 24 организации, в том числе национальные метрологические и океанографические институты, включая государственное предприятие (ГП) «Укрметртестстандарт» (UkrCSM) и Мор-

ской гидрофизический институт НАН Украины (МНИ).

Основной целью сличений являлась оценка результатов измерения практической солёности морской воды, полученных в относительных единицах, как рекомендовано в шкале практической солёности ШПС-1978 (PPS-78) [2] и в единицах СИ (SI). Практическая солёность – это величина, связанная с содержанием растворенных солей в морской воде и вычисляемая по относительной электрической проводимости (ОЭП) по сравнению с проводимостью стандартной морской воды (SSW) IAPSO при температуре 15 °С (МПТШ-1968). Стандарт морской воды является специально обработанной естественной морской водой из Северной Атлантики, относительная электрическая проводимость которой измеряется (нормируется) по сравнению с проводимостью эталонного раствора хлорида калия с концентрацией 32,4356 г/кг при температуре 15 °С (МПТШ-68). Таким образом, стандартная морская вода, используемая для калибровки вторичных (рабочих) приборов, нормируется в относительных единицах, а не в единицах СИ.

Привязка результатов измерений практической солёности к раствору хлорида калия, как первичному эталону, ставит сопоставимость океанографических баз данных в определенный риск. Во-первых, трудно подтвердить воспроизводимость проводимости раствора хлорида калия в течение длительного времени, как необходимое условие для обеспечения относительной неопределенности 10^{-5} , что требуется в океанографии. Также невозможно выявить дрейф проводимости раствора хлорида калия в течение, например, десяти лет или более. А отклонения проводимости неизбежны при приготовлении растворов хлорида калия, т.к. меняются партии исходного реактива и могут меняться условия хранения. Во-вторых, результаты измерения практической солёности используются в построении океанографических и климатических моделей совместно с другими величинами, которые измеряются в единицах системы СИ. Таким образом, две разные по прослеживаемости к стандартам системы используются параллельно, что может при-

вести к риску получения противоречивых результатов. Измерения практической солености в системе единиц СИ могут устранить эти недостатки.

В качестве координационной (пилотной) лаборатории сличений выступил национальный метрологический институт Германии – PTB (г. Брауншвейг). Всем участникам сличений были разосланы образцы морской воды из Северной Атлантики в специальной упаковке, исключающей изменение состава и массы при транспортировке или хранении воды. Координационной лабораторией была определена проводимость и плотность наугад выбранных четырех образцов, и результаты измерений подтвердили однородность образцов морской воды в пределах неопределенности измерений. Герметичность упаковки проверялась участниками путем контроля массы образцов до и после транспортировки. Измерения проводились в течение 2 месяцев после получения образцов.

Метрологические институты проводили измерения электролитической проводимости образцов морской воды при стандартной температуре, принятой для изме-

рений и равной 25 °С, а также при стандартной температуре для измерения ОЭП в шкале ШПС-1978, равной 15 °С (в обоих случаях в соответствии с МТШ-1990). Измерения были проведены с использованием первичных, а также вторичных эталонных кондуктометрических ячеек.

В настоящей статье описываются средства и методы измерений, применяемые в ГП «Укрметртестстандарт» и МГИ НАН Украины, полученные результаты измерений и их неопределенность, а также приводятся и анализируются основные результаты сличений всех участников проекта.

Участники проекта. Участники проекта CCQM-P111 из национальных метрологических институтов представлены в таблице 1, а участники из океанографических исследовательских институтов – в таблице 2. Часть **а)** в видах измерений обозначает участие в измерениях электролитической проводимости или в измерениях практической солености исследуемой воды. Часть **б)** обозначает участие в измерениях концентрации главных ионов (Na^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}) в стандартной морской воде.

Таблица 1 – Участники проекта от национальных метрологических институтов

Контактное лицо	Краткое наименование института/ страна	Участие в видах измерений (часть а/б)	Тип кондуктометрической ячейки / уровень используемого эталона
Wladyslaw Kozlowski	GUM / Poland	а	Ячейка Джонса / вторичный
Paola Fiscaro	LNE / France	а	Ячейка Джонса, подобная 4-х электродной / первичный
Xiaoping Song / Haifeng Li	NIM / PR China	а & б	Ячейка Джонса / вторичный
Gavrilkina Vladimir	UkrCSM / Ukraine	а & б	2-х электродная стеклянная ячейка / вторичный
Francesca Durbiano	INRIM / Italy	а	Ячейка Джонса / первичный
L.A. Konopelko	VNIIM / Russia	а & б	Вторичный
Elena Kardash	INPL / Israel	а	4-х электродная ячейка / вторичный
Pia Tønnes Jakobsen	DFM / Denmark	а	Ячейка Джонса / вторичный
Steffen Seitz	PTB / Germany	а & б	Поршневая ячейка / первичный
Oktay Cancur	TUBITAK UME / Turkey	б	–
Jury A. Ovtchinnikov	VNIIFTRI / Russia	а	2-х электродная ячейка / вторичный
Isabel Cristina Serta Fraga	INMETRO / Brasil	а	Поршневая ячейка / первичный
Elsa Maria Batista / M/ João Nunes	IBQ / Portugal	а	Коммерческий прибор

Таблица 2 – Участники проекта от океанографических исследовательских институтов

Контактное лицо	Краткое наименование института/ страна	Участие в видах измерений (часть a/b)	Используемый прибор / серия стандартной морской воды
Caroline Le Bihan	IFREMER / France	a	Солемер / SSW-P146
Chen-Tung Arthur Chen	IMGC / RO China	a	Солемер / SSW-P148
Zaburdaev Vladimir	MHI / Ukraine	a	Солемер / SSW-P149
Rajesh Nair	OGS / Italy	a	Солемер / SSW-P149
Filomena Camões	CCMM / Portugal	a & b	Кондуктометр / KCl-раствор (PSS 78)
Theresa Shammon	Gov Lab / Isle of Men	a	Солемер / SSW-P149
Frank Millero	RSMAS / USA	a	Солемер / SSW-P146
Stefan Weinreb	IOW / Germany	a	Солемер / SSW-P148
Nataša Gros	Univ. Ljub / Slovenia	a & b	Кондуктометр / KCl-раствор (PSS 78)
Isabel Cruz	Inst. Hidrogr. / Portugal	a	Солемер / SSW-P148
Grażyna Dembska	MIG / Poland	b	Солемер / SSW-P148

Установка и результаты измерений электролитической проводимости исследуемой воды в ГП "Укрметрестандарт" (UkrCSM). Измерения производились с использованием оборудования, которое входит в состав государственного первичного эталона единицы электролитической проводимости жидкостей ДЕТУ 05-02-2004, представленного на рисунке 1 функциональной схемой. В состав оборудования входили [3]:

- двухэлектродная кондуктометрическая ячейка типа КК-2Е;
- мост кондуктометрический переменного тока КМ-2Е;

- набор эталонных мер сопротивления 1-го разряда типа Р3030;

- система измерений температуры и термостатирования ячеек, в том числе эталонный платиновый термопреобразователь сопротивления ТСПН-5, блок измерения температуры и сопряжения с ПЭВМ, термостат ТВП-6, модернизированный с использованием циркулятора (термостат-рефрижератора) F33;

- система автоматизированной обработки результатов измерений в составе ПЭВМ и соответствующего программного обеспечения.

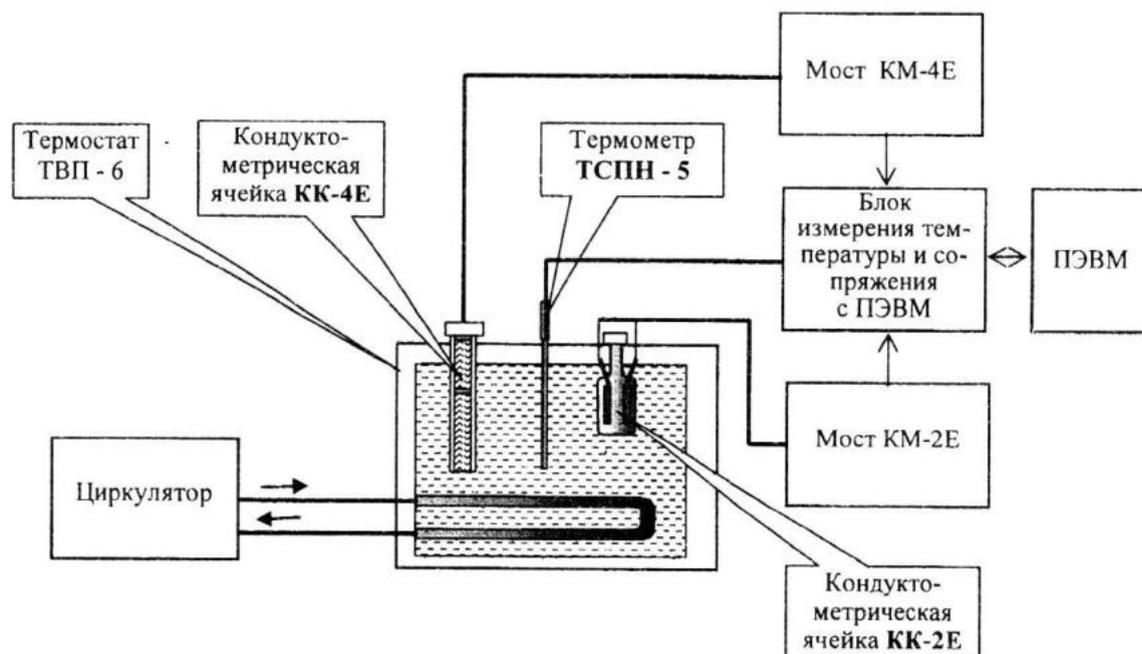


Рисунок 1 – Функциональная схема эталона

Результаты измерений электролитической проводимости исследуемой воды при температуре $t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (МТШ-1990) представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты измерений проводимости при температуре $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (МТШ-1990)

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Номер пробы	Проводимость исследуемой воды в зависимости от номера заполнения ячейки, $G_i/10^{-4}$, См							Средний результат измерений, \bar{G} , См	Стандартная неопределенность по типу А, $u_{rep}(\bar{G})$, См
		1	2	3	4	5	6	7		
15,000	7	3,7028	3,7034	3,7041	3,7040	3,7037	3,7039	3,7035	$3,7036 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
25,000	7	4,5820	4,5811	4,5813	4,5814	4,5817	4,5817	4,5816	$4,5815 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$

Электролитическая проводимость исследуемой воды при температуре t вычислялась по формуле

$$\chi_t = \bar{G}_t \cdot K, \quad (1)$$

где \bar{G}_t – среднее значение проводимости, См; $K = 11579\text{ м}^{-1}$ – геометрическая постоянная кондуктометрической ячейки.

Таким образом, среднее значение электролитической проводимости исследуемой воды равно:

- при температуре $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (МТШ-1990) – $\bar{\chi}_{15} = 4,2884\text{ См/м}$;
- при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (МТШ-1990) – $\bar{\chi}_{25} = 5,3049\text{ См/м}$.

Суммарная стандартная неопределенность электролитической проводимости $u_{\Sigma}(\bar{\chi}_t)$ исследуемой воды, вычисленная с учетом модели измерения, используемых измерительных средств, а также корреляции, бюджета неопределенности, оказалась равной:

- при $t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $u_{\Sigma}(\bar{\chi}_{15}) = 0,0016\text{ См/м}$;
- при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $u_{\Sigma}(\bar{\chi}_{25}) = 0,0020\text{ См/м}$.

При этом был установлен вклад каждой из составляющих суммарной неопределенности, показанный в таблице 4.

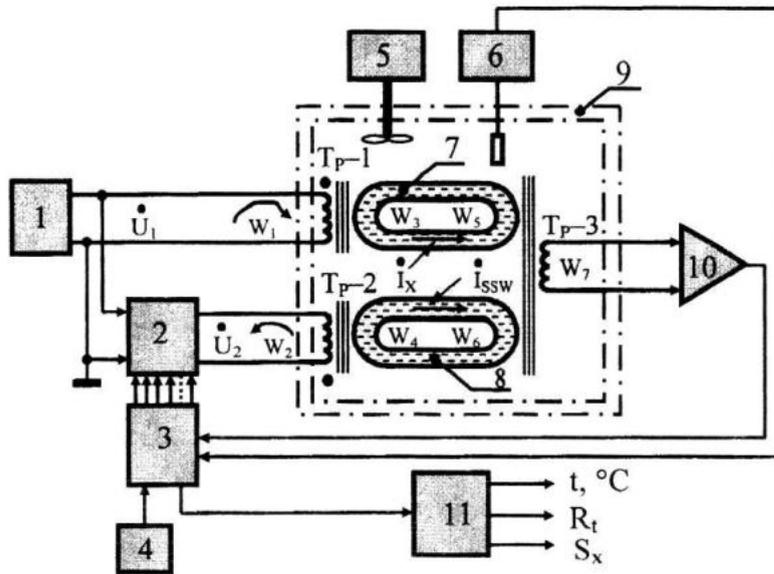
Таблица 4 – Относительный вклад в суммарную стандартную неопределенность измерений отдельных узлов установки "Укрметрестандарт"

Повторяемость (тип А)	Константа кондуктометрической ячейки	Кондуктометрический мост	Термостатирование	Измерение температуры	Влияние CO_2 воздуха
0,4 %	62,5 %	28 %	6,7 %	2,4 %	0,0001 %

Наибольшее влияние на бюджет суммарной неопределенности оказывают неточность установления константы вторичной кондуктометрической ячейки и погрешность кондуктометрического моста. Если бы для измерений использовалась кондуктометрическая ячейка первичного эталона, доля неопределенности ячейки могла быть уменьшена в 4 раза и тогда можно было ожидать суммарную неопреде-

ленность в два раза меньшую по сравнению с полученной.

Метод, средство и результаты измерений относительной электрической проводимости и практической солености исследуемой воды в МГИ НАН Украины (МНІ). Структурная схема лабораторного кондуктометрического солемера СОКОЛ (МГИ 4602, заводской номер 04) представлена на рисунке 2 [4].



1 – генератор переменного напряжения ($f = 10 \text{ kHz}$); 2 – управляемый делитель напряжения; 3 – контроллер; 4 – панель управления калибровкой и измерениями; 5 – мешалка; 6 – измеритель температуры в термостате; 7 – ячейка с исследуемой водой (S_x ; G_x); 8 – ячейка со стандартной морской водой (S_{SSW} ; G_{SSW}); 9 – пассивный термостат (масляный); 10 – усилитель сигнала разбаланса; 11 – микропроцессор

Рисунок 2 – Структурно-функциональная схема солемера МГИ 4602

Основу прибора составляют индуктивные датчики электропроводности, включающие в себя тороидальные питающие трансформаторы Тр-1, Тр-2, полые стеклянные замкнутые ячейки 7 и 8, проходящие через отверстия тороидальных сердечников Тр-1 и Тр-2, заполняемые исследуемой водой с измеряемой соленостью S_x и стандартной морской водой с соленостью S_{SSW} соответственно. Токи в ячейках 7 и 8 создают в магнитопроводе дифференциального трансформатора Тр-3 встречные магнитные потоки. В случае равенства этих потоков, на выходе усилителя сигнала разбаланса 9 появляется нулевой сигнал. В этот момент устанавливается следующая цепочка равенств:

$$\dot{I}_x \cdot W_5 = \dot{I}_{SSW} \cdot W_6; \quad (2)$$

$$\dot{I}_x = \frac{\dot{U}_1}{W_1} \cdot W_3 \cdot G_x; \quad (3)$$

$$\dot{I}_{SSW} = \frac{U_1 \cdot k_0}{W_2} \cdot W_4 \cdot G_{SSW}, \quad (4)$$

где $G_x = \chi_x \cdot C_7$; $G_{SSW} = \chi_{SSW} \cdot C_8$; k_0 – коэффициент деления управляемого делителя напряжения 2; $(\chi_x)_t$, $(\chi_{SSW})_t$ – элек-

тролитическая проводимость исследуемой пробы и стандартной морской воды при температуре t соответственно; C_7 , C_8 – геометрические константы ячеек 7 и 8 соответственно.

На основании выражений (2) – (4) получим

$$\begin{aligned} U_1 \cdot \frac{W_3}{W_1} \cdot W_5 \cdot \chi_x \cdot C_7 &= \\ &= U_1 \cdot k_0 \cdot \frac{W_4}{W_2} \cdot W_6 \cdot \chi_{SSW} \cdot C_8 \end{aligned} \quad (5)$$

и, следовательно

$$\frac{(\chi_x)_t \cdot C_7}{(\chi_{SSW})_t \cdot C_8} = k_0 \cdot \frac{W_4}{W_2} \cdot \frac{W_6 \cdot W_1}{W_3 \cdot W_5}. \quad (6)$$

Так как $W_3 = W_4 = 1$; $W_5 = W_6 = 1$, получим

$$R_t = \frac{(\chi_x)_t}{(\chi_{SSW})_t} = k_0 \cdot A, \quad (7)$$

где константа $A = \frac{C_8 \cdot W_1}{C_7 \cdot W_2}$.

Таким образом, относительная электрическая проводимость исследуемой пробы R_t полностью определяется по коэффициенту деления k_0 управляемого делителя 8.

В момент равновесия магнитных потоков в магнитопроводе Тр-3 с контроллера 3 на микрокомпьютер поступает цифровой эквивалент коэффициента деления k_o и температуры в термостате t . После этого микропроцессор формирует три отсчета в единицах физических величин:

– температуру – t , °C;
– относительную электрическую проводимость – R_t ;

– соленость исследуемой пробы – S .

В соответствии со шкалой практической солености ШПС-1978 [3] соленость вычислялась по формуле

$$S = 0,008 - 0,1692 R_t^{1/2} + 25,3851 R_t + 14,0941 R_t^{3/2} - 7,0261 R_t^2 + 2,7081 R_t^{5/2} + \frac{t-15}{1+0,0162(t-15)} \cdot (0,0005 - 0,0056 R_t^{1/2} - 0,0066 R_t - 0,0375 R_t^{3/2} + 0,0636 R_t^2 - 0,0144 R_t^{5/2}). \quad (8)$$

Перед началом измерений солемер выходил из строя и его починка была завершена 16.07.2008 г. Первая серия измерений относительной проводимости R_t практи-

ческой солености S проб 22, 28, 55 (всего шесть заполнений) производилась 18.07.2008 г. и результаты измерений представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты измерений солености проб 22, 28, 55, выполненные 18.07.2008 г.

Номер пробы / номер заливки	t_i , °C	$R_{t,i}$	$R_{15,i}$	$\Delta R_{15,i} = R_{15,i} - \bar{R}_{15}$	S_i	$\Delta S_i = S_i - \bar{S}$
22/1	23,559	0,999931	0,999931	+ 0,000004	34,9973	+ 0,0002
22/2	23,569	0,999975	0,999974	+ 0,000047	34,9990	+ 0,0019
28/1	23,579	0,999865	0,999865	- 0,000062	34,9947	- 0,0024
28/2	23,519	0,999975	0,999974	+ 0,000047	34,9990	+ 0,0019
28/3	23,472	0,999893	0,999893	- 0,000034	34,9958	- 0,0013
55/1	23,442	0,999924	0,999923	- 0,000004	34,9970	- 0,0001
			$\bar{R}_{15} = 0,999927$		$\bar{S} = 34,9971$	

Вторая серия измерений R_t и S пробы 72 (всего три заполнения) производилась 21.07.2008 г. и результаты приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты измерений солености пробы № 72, выполненных 21.07.2008 г.

Номер пробы / номер заливки	t_i , °C	$R_{t,i}$	$R_{15,i}$	$\Delta R_{15,i} = R_{15,i} - \bar{R}_{15}$	S_i	$\Delta S_i = S_i - \bar{S}$
72/1	27,148	0,999239	0,999234	$4,3 \cdot 10^{-5}$	34,970	$1,67 \cdot 10^{-3}$
72/2	27,375	0,999188	0,999183	$-8,5 \cdot 10^{-6}$	34,968	$-3,33 \cdot 10^{-4}$
72/3	27,439	0,999163	0,999157	$-3,4 \cdot 10^{-5}$	34,967	$-1,33 \cdot 10^{-3}$
			$\bar{R}_{15} = 0,999191$		$\bar{S} = 34,9683$	

Как видно из таблиц 4 и 5, средние значения солёности исследуемой воды, полученные 18.07.2008 г. и 21.07.2008 г. отличаются на 0,0288 единиц практической солёности, что в 6 раз превышает допустимую максимальную погрешность солемера МГИ 4602. В связи с тем, что 21.07.2008 г. было произведено всего три заполнения одной пробы 72 вместо 6 заполнений из трех проб 22, 28, 55, сделанных 18.07.2008 г., было принято решение признать более правильными результаты измерений, выполненных 18.07.2008 г. и именно эти данные были направлены в координационную лабораторию.

В процессе измерения солёности с помощью лабораторного солемера МГИ 4602 (см. рис. 2) в качестве прямоизмеряемых параметров выступают два параметра – относительная электрическая проводимость R_t и температура воды t в ячейках 7 и 8 исследуемой и стандартной морской воды соответственно.

Стандартная неопределенность измерений относительной электрической проводимости и солёности, выполненных 18.07.2008 г. вычислялись по формуле

$$u_{rep}(\bar{R}_t) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^{n-6} (\Delta R_{t,i})^2} = 1,8 \cdot 10^{-5}, \quad (9)$$

где $n = 6$; $\Delta R_{t,i}$ брались из таблицы 4.

$$\text{В связи с тем, что } \left. \frac{\partial(R_t)}{\partial t} \right|_{R_t \approx 1,0} \approx 0;$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial t} \right|_{S \approx 35,0} \approx 0, \text{ корреляция между } R_t \text{ и } t$$

практически отсутствует, суммарные стандартные неопределенности измерения относительной электрической проводимости

$u_{\Sigma}(\bar{R}_{15})$ и солёности $u_{\Sigma}(\bar{S})$ будут определяться только неопределенностью $u_{dev}(\bar{R}_t)$, которая может быть оценена из паспортных данных на прибор [4] и стандартной неопределенностью $u_{rep}(\bar{R}_t)$, оцененной выше по экспериментальным данным

$$u_{\Sigma}(\bar{R}_{15}) = \sqrt{[u_{dev}(\bar{R}_t)]^2 + [u_{rep}(\bar{R}_t)]^2}. \quad (10)$$

Значение $u_{dev}(\bar{R}_t)$ определяется значением указанной в паспорте на солемер МГИ 4602 погрешностью $\Delta R_t = \pm 8 \cdot 10^{-5}$ при равновероятном (прямоугольном) законе распределения.

$$\text{Тогда } u_{dev}(\bar{R}_t) = \frac{\Delta R_t}{\sqrt{3}} = \frac{8 \cdot 10^{-5}}{1,73} = 4,62 \cdot 10^{-5}.$$

Суммарные неопределенности измерения относительной электрической проводимости $u_{\Sigma}(\bar{R}_t)$ и солёности $u_{\Sigma}(\bar{S})$ будут равны

$$u_{\Sigma}(\bar{R}_t) = \sqrt{(4,62 \cdot 10^{-5})^2 + (1,8 \cdot 10^{-5})^2} = 4,95 \cdot 10^{-5}$$

$$u_{\Sigma}(\bar{S}) = \frac{\partial S}{\partial(R_t)} \cdot u_{\Sigma}(\bar{R}_t) = 39,6 \cdot 4,95 \cdot 10^{-5} = 1,95 \cdot 10^{-3}$$

$S \approx 35$

Сводные результаты измерений электролитической проводимости исследуемой воды. В таблице 6 представлены результаты измерений электролитической проводимости исследуемой воды при 15 °С и 25 °С (МТШ-1990 и МПТШ-1968).

Таблица 6 – Электролитическая проводимость (χ_{15}, χ_{25} ; См/м) исследуемой воды при 15 °С и 25 °С (МТШ-1990 и МПТШ-1968)

Наименование институтов (аббревиатура)	Температура t = 15 °С			Температура t = 25 °С		
	МТШ-1990	МПТШ-1968	стандартная неопределенность	МТШ-1990	МПТШ-1968	стандартная неопределенность
LNE	4,2704	4,27004	0,0233	5,2848	5,28417	0,0232
GUM	4,2799	4,27955	0,0042	5,2943	5,29367	0,0041
INMETRO	4,2839	4,28355	0,0022	5,2748	5,27419	0,0038

Продолжение таблицы 6

Наименование институтов (аббревиатура)	Температура $t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$			Температура $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$		
	МТШ-1990	МПТШ-1968	стандартная неопределенность	МТШ-1990	МПТШ-1968	стандартная неопределенность
DFM	4,2873	4,28695	0,0013	5,3008	5,30017	0,0015
PTB	4,2873	4,28695	0,0010	5,3024	5,30177	0,0013
VNIFTRI	4,2878	4,28745	0,0010	5,2991	5,29847	0,0014
NIM	4,2879	4,28755	0,0014	5,3011	5,30047	0,0014
UkrCSM	4,2884	4,28805	0,0016	5,3049	5,30427	0,0020
INPL	4,2897	4,28935	0,0035	5,3041	5,30347	0,0033
INRIM	4,2910	4,29065	0,0082	5,2830	5,28238	0,0089
VNIM	4,2911	4,29075	0,0010	5,2950	5,29437	0,0010

При этом электролитическая проводимость при температуре $t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (МПТШ-1968) вычислена по следующим выражениям [1]:

$$(\chi_{15})_{\text{МПТШ-1968}} = (\chi_{15})_{\text{МТШ-1990}} \times (1 - 0,0229 \cdot 0,0036), \quad (11)$$

$$(\chi_{25})_{\text{МПТШ-1968}} = (\chi_{15})_{\text{МТШ-1990}} \times (1 - 0,0197 \cdot 0,006) \quad (12)$$

В обоих случаях в качестве опорных значений электролитической проводимости (reference conductivity value) выступают результаты измерений ВНИИФТРИ (VNIFTRI), являющиеся медианами приведенных массивов данных. При этом $median(\chi_{15})_{\text{МТШ-1990}} = 4,2878\text{ См/м}$, а $median(\chi_{25})_{\text{МТШ-1990}} = 5,2991\text{ См/м}$, что соответствует $median(\chi_{15})_{\text{МПТШ-1968}} = 4,28745\text{ См/м}$ и $median(\chi_{25})_{\text{МПТШ-1968}} = 5,29847\text{ См/м}$.

Стандартные неопределенности медиан $u(m_{\chi_{15}})$ и $u(m_{\chi_{25}})$ практически не зави-

сят от температурных шкал и вычисляются по следующим формулам [1]:

$$u(m_{\chi_{15}}) = \frac{1,9}{\sqrt{n-1}} \cdot median\{\chi_{15i} - m_{\chi_{15}}\}, \quad (13)$$

$$u(m_{\chi_{25}}) = \frac{1,9}{\sqrt{n-1}} \cdot median\{\chi_{25i} - m_{\chi_{25}}\}, \quad (14)$$

где n – число участвующих лабораторий в эксперименте.

Таким образом, медианы электролитической проводимости исследуемой воды при температурах $t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеют значения:

$$(m_{\chi_{15}})_{\text{МТШ-1990}} = (4,2878 \pm 0,0011)\text{ См/м},$$

$$(m_{\chi_{25}})_{\text{МТШ-1990}} = (5,2991 \pm 0,0026)\text{ См/м},$$

$$(m_{\chi_{15}})_{\text{МПТШ-1968}} = (4,28745 \pm 0,0011)\text{ См/м},$$

$$(m_{\chi_{25}})_{\text{МПТШ-1968}} = (5,29847 \pm 0,0027)\text{ См/м}.$$

Сводные результаты измерений практической солености исследуемой воды с помощью солемеров в соответствии с ШПС-1978. В таблице 7 представлены результаты измерений практической солености исследуемой воды в соответствии с ШПС-1978.

Таблица 7 – Результаты измерения солености исследуемой воды в соответствии с ШПС-1978

Наименование организаций (аббревиатура)	Относительная электропроводимость, \bar{R}_{15}	Стандартная неопределенность, $u(\bar{R}_{15})$	Практическая соленость, \bar{S}	Стандартная неопределенность, $u(\bar{S})$
Inst. Hidr	0,999100	0,000020	34,9640	0,0010
IOW	0,999104	0,000104	34,9649	0,0021
Gov.Lab	0,999110	0,000030	34,9650	0,0012
OGS	0,999131	0,000060	34,9660	0,0013

Продолжение таблицы 7

Наименование организаций (аббревиатура)	Относительная электропроводимость, \bar{R}_{15}	Стандартная неопределенность, $u(\bar{R}_{15})$	Практическая соленость, \bar{S}	Стандартная неопределенность, $u(\bar{S})$
IMGC	0,999193	0,000009	34,9684	0,0004
IFREMER	0,999280	0,00002	34,9720	0,0010
MHI(18/07/08)	0,999927	0,000050	34,9971	0,0019
MHI(21/07/08)*	0,999191	0,00005	34,9683*	0,0020
RSMAS	–	–	34,998	–
IPQ	1,000000	0,000430	35,00	0,0010
CCMM	1,000000	0,000890	35,00	0,0009
Univ. Ljub	1,000000	0,010000	35,00	0,1

* Эти значения R_{15} и S в МГИ НАН Украины были признаны ошибочными и координаторам проекта до публикации всех результатов не отправлялись.

За опорное значение практической солености (reference practical salinity value) была выбрана медиана из массива данных первых восьми результатов измерений солености с помощью солемеров и стандартной морской воды как среднее значение результатов измерений лабораторий OGS и IMGC, равное $m_{SKCISol} = 34,9672 \pm 0,0021$.

Стандартная неопределенность вычислялась по формуле, аналогичной (13).

Результаты измерений трех оставшихся лабораторий во внимание не принимались в связи с тем, что их метод измерения солености отличался от метода измерения с помощью солемеров.

Сличение результатов измерения практической солености, полученных с помощью измерителей электролитической проводимости и измерителей относительной электрической проводимости. Для вычислений практической солености по результатам измерений электролитической проводимости необходимо знать электролитическую проводимость раствора KCl с концентрацией 32,4356 г/кг или стандартной морской воды с относительной электролитической проводимостью $K_{15} = 1,0$ ($S_{SW} = 35$). Это значение можно определить, если привести в соответствие m_{x15} и m_{R15} , т.е. эти оба значения как бы соответствуют воде с соленостью $S = m_{SKCISol} = 34,9672$. Тогда

$$(\chi_{KCl15})_{МПТШ-1968} = (\chi_{SSW15})_{МПТШ-1968} = \frac{m_{x15}}{m_{R15}} = \frac{4,28745}{0,999162} = 4,291046 \text{ См/м.}$$

Используя $(\chi_{KCl15})_{МПТШ-1968}$, были найдены значения $R_{15,i}$ по данным таблицы 6 и по формуле (8) вычислены значения практической солености S_i , приведенные в таблице 8.

Таблица 8 – Значения практической солености, вычисленные по результатам измерений электролитической проводимости при температурах 15 °C и 25 °C (МПТШ-1968)

Организации (аббревиатура)	Температура 15 °C			Температура 25 °C			$\Delta S = \bar{S}_{25} - \bar{S}_{15}$
	Относительная электропроводимость, \bar{R}_{15}	Соленость, \bar{S}_{15}	Стандартная неопределенность, $u(\bar{S}_{15})$	Относительная электропроводимость, \bar{R}_{25}	Соленость, \bar{S}_{25}	Стандартная неопределенность, $u(\bar{S}_{25})$	
LNE	0,995105	34,8084	0,2118	0,995879	34,8378	0,1705	0,0294
GUM	0,997321	34,8951	0,0038	0,997669	34,9082	0,0302	0,0131

Продолжение таблицы 8

Организа- ции (аббре- виатура)	Температура 15 °С			Температура 25 °С			$\Delta S = \bar{S}_{25} - \bar{S}_{15}$
	Относи- тельная электро- проводим- ость, \bar{R}_{15}	Соле- ность, \bar{S}_{15}	Стан- дартная неопре- делен- ность, $u(\bar{S}_{15})$	Относи- тельная электро- проводим- ость, \bar{R}_{25}	Соле- ность, \bar{S}_{25}	Стандарт- ная неопреде- ленность, $u(\bar{S}_{25})$	
INMETRO	0,998253	34,9316	0,0200	0,993998	34,7638	0,0279	-0,1678
DFM	0,999046	34,9626	0,0118	0,998894	34,9565	0,0110	-0,0061
PTB	0,999046	34,9626	0,0091	0,999196	34,9683	0,0095	+0,0057
VNIIFTRI	0,999162	34,9672	0,0091	0,998574	34,9439	0,0103	-0,0233
NIM	0,999186	34,9681	0,0127	0,998951	34,9587	0,0103	-0,0094
UkrCSM	0,999302	34,9727	0,0145	0,999616	34,9849	0,0147	0,0122
INPL	0,999605	34,9845	0,0318	0,999516	34,9809	0,0024	-0,0036
INRIM	0,999908	34,9964	0,0745	0,995542	34,8257	0,0653	-0,1707
VNIIM	0,999931	34,9973	0,0091	0,997801	34,9134	0,0073	-0,0839

В исходном документе [1] сравнение методов для измерения солености, прослеживающих связь с единицами СИ (измерение электролитической проводимости) и со стандартным раствором хлорида калия рассмотрен только один массив данных электролитической проводимости, полученный при 15 °С. Поскольку в ШПС-1978 определена температурная зависимость проводимости стандартной морской воды с практической соленостью точно 35 в диапазоне от

0 до 30 °С $\left(r_i = \frac{\chi_{35,t,0}}{\chi_{35,15,0}} \right)$, можно вы-

числить значение $R_i = \frac{\chi_{25}}{\chi_{SSW 25}}$ для темпера-

туры $t = 25$ °С по данным прямых измерений электролитической проводимости в шкале температур МПТШ-1968 и по формуле (8) вычислить соленость S_{25} по данным $(\chi_{25})_{МПТШ-1968}$ таблицы 6. Поскольку [2] при $t = 25$ °С

$$(\chi_{SSW 25})_{МПТШ-1968} = (\chi_{SSW 15})_{МПТШ-1968} \cdot r_i = 4,29104 \cdot (0,6766097 + 2,00564 \cdot 10^{-2} \cdot t_{МПТШ-1968} + 1,104259 \cdot 10^{-4} \cdot t_{МПТШ-1968}^2 - 6,9698 \cdot 10^{-7} \cdot t_{МПТШ-1968}^3 + 1,0031 \cdot 10^{-9} \cdot t_{МПТШ-1968}^4) = 5,306037 \text{ См/м}$$

можно найти значения $R_{25,i} = \frac{\chi_{25,i}}{\chi_{SSW 25}}$.

В таблице 8 представлены значения относительной проводимости $R_{25,i}$ и солености $S_{25,i}$ исследуемой воды, вычисленной по формуле (8).

Как видно из приведенных в таблице 8 данных, расхождения в значениях практической солености $\bar{S}_{15,i}$ и $\bar{S}_{25,i}$, вычисленных по результатам измерений электролитической проводимости $\bar{\chi}_{15,i}$ и $\bar{\chi}_{25,i}$ по данным одного и того же участника проекта, оказываются менее или равны стандартной неопределенности измерений того же

участника (DFM, PTB, GUM, UkrCSM), в два раза более стандартной неопределенности (VNIIFTRI) и в 3-8 раз более нее (INMETRO, INRIM, NIM, VNIIM). При этой оценке не учитывались данные INRIM и LNE из-за больших значений $u(\bar{S}_{15})$ и $u(\bar{S}_{25})$.

Стандартная неопределенность медиан по данным измерений при 25 °С оказалась равной $u(m_{S_{25}}) = 0,021$ вместо $u(m_{S_{15}}) = 0,01$ при 15 °С. Вероятнее всего это вызвано относительно большой разницей в значениях солености VNIIFTRI при 15 °С и 25 °С, которые оказались медианами в обоих экспериментах.

Заключение. Проведенный эксперимент в проекте CCQM-P111 показал, что неопределенность измерений практической солености по относительной электрической проводимости в соответствии с ШПС-1978 в пять раз меньше неопределенности измерений по электролитической проводимости, прослеживающей систему единиц СИ.

Координаторы проекта в заключении своего отчета по части **а)** [1] говорят о том, что целью будущих работ должно быть:

1) уменьшение неопределенности измерения электролитической проводимости, прослеживающей систему единиц СИ;

2) организация более общего обсуждения неопределенности проводимости раствора хлористого калия, в котором более всего должно быть сосредоточено внимания на способности единственного производителя;

3) рассмотрение альтернативного способа измерения солености, прослеживающего систему единиц СИ, но которое обеспечивает меньшую неопределенность, чем измерение электролитической проводимости (например, измерение плотности может быть такой альтернативой, относительная неопределенность измерения которой находится на уровне $\pm 1 \cdot 10^{-6}$).

В дополнение к этому следует отметить, что не только неучтенная неопределенность $u(K_{15})$ стандартной морской воды, вызванная производством и хранением, послужила причиной малой неопределенности солености исследуемой воды с помощью лабораторных солемеров, но и другие причины. Во-первых, при относительных измерениях практически полностью исключается неопределенность, вызванная неточным знанием геометрической константы ячейки кондуктометра и которая может достигать 60 %

общего бюджета неопределенности. Во-вторых, при относительных измерениях с помощью солемеров на порядок может быть уменьшена составляющая неопределенности измерения солености, вызванная неопределенностью измерения абсолютного значения температуры в термостате (но не пульсаций температуры, хотя в солемерах типа МГИ 4602 и эта причина может быть устранена).

Авторы настоящей статьи выражают искреннюю благодарность координаторам проекта CCQM-P111 Петре Шпитцер (Petra Spitzer) и Стефану Сейтцу (Steffen Seitz), за исключительную оперативность в организации, проведении работ и подготовке финального отчета.

Л и т е р а т у р а

1. Seitz S., Spitzer P., Brown R. Final report of CCQM-P111 study on "Traceable determination of Practical Salinity and mass fraction of major seawater components" // Germany, Braunschweig, PTB. June 2009. – 19 p.

2. Шкала практической солености, 1978 год, и международное уравнение состояния морской воды, 1980 год. Десятый доклад объединенной группы по океанографическим таблицам и стандартам (ОГОТС). Технические документы ЮНЕСКО по морским наукам. 36, 1981, ЮНЕСКО.

3. Гаврилкін В.Г., Нагібін С.М., Прокопенко Л.В., Рожнов М.С., Балаховцева Л.С., Сурду М.М., Михаль О.О. Державний первинний еталон одиниці електролітичної провідності рідин. Український метрологічний журнал. 2006, № 3. – С. 47–51.

4. Солемер МГИ 4602. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. Pt2.840.016 TO.