

О неопределённости калибровки датчиков электропроводимости CTD-зондов «Sea Bird» при измерениях и в расчётах практической солёности

А.Н. Рамазин

Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ФГБНУ «ВНИРО»), Москва

E-mail: ramazin@vniro.ru

Рассмотрены факторы, определяющие суммарную стандартную неопределённость (ССН) калибровки датчиков удельной электропроводимости (УЭП) прецизионных CTD-зондов. Проведен расчёт стандартных неопределённостей (СН) отдельных компонентов и дан анализ их вклада в ССН калибровки датчиков УЭП пяти основных моделей CTD-зондов фирмы «Sea Bird». Показано, что расширенная ССН калибровки датчиков УЭП, рассмотренных моделей CTD-зондов в любой точке диапазона от 53 мСм/см до 27 мСм/см не будет превышать $(2,2 \div 1,0) \cdot 10^{-3}$ мСм/см. А относительная расширенная ССН калибровки этих датчиков не превысит $4,2 \cdot 10^{-5}$ и будет определяться величиной ССН калибровки эталонной ячейки. Расширенная ССН определения солёности U_S по данным CTD -измерений при ширине охвата $K=2$ будет равна $0,0031 \div 0,0034$ при вкладе ССН калибровки CTD-зонда на уровне $0,0004 \div 0,0008$ для $31 \leq S \leq 39$; $-2 \leq T \leq 25$ °C; $27 \leq C \leq 53$ мСм/см и $0 \leq p \leq 10000$ дбар. По экспериментальным данным рассчитаны характеристики зависимостей коэффициента чувствительности df/dC , среднеквадратичных отклонений частоты входного сигнала $s(f_i)$ и показаний датчика $s(C_i)$ от электропроводимости морской воды. Выполнен анализ временного ухода калибровочных характеристик датчиков УЭП за время между калибровками.

Ключевые слова: многоразовые измерения, датчик УЭП, калибровка, CTD-зонд, солёность, стандартная, суммарная и расширенная неопределённость, коэффициент чувствительности, стандартное отклонение, временной уход.

ВВЕДЕНИЕ

За последние десятилетия CTD-зонды стали основным средством сбора гидрофизической информации, используемой для определения солёности (практической и абсолютной) морской воды как основы для расчёта её всех фундаментальных термодинамических свойств [IOC, SCOR and IAPSO, 2010].

Практическая солёность представляет собой величину, вычисляемую по данным измерений относительной (удельной) электропроводимости R (C), температуры T и давления p , с использованием международного алгоритма практической шкалы солёности 1978 года (ПШС-78) [Perkin, Lewis, 1980]. Ожидаемая программой WOCE неопределённость в значениях практической солёности составляет $\pm 0,002$ [Saunders et al., 1991] при условии, что температуру и удельную электропроводимость (УЭП) можно измерить с неопределённостью, не превышающей $0,002$ °C и $0,002$ мСм/см, соответственно.

Для различных комбинаций солёности S и CTD -параметров вклад составляющих неопределённости расчёта солёности, зависящих от неопределённости измерения УЭП $u(S_e)$, температуры $u(S_T)$ и давления $u(S_p)$, различен. Для диапазона изменения солёности, характерного для Мирового океана $31 \leq S \leq 39$, вклад составляющих, зависящих от неопределённостей УЭП и температуры близок друг к другу, а вклад составляющей, зависящей от неопределённости измерения давления во много раз меньше. В крайних точках этого диапазона отношение $u(S_e)/u(S_T)$ составляет $(1,32 \div 1,02)$ для $S = 31$ и $(1,02 \div 0,78)$ для $S=39$ при изменении температуры от -2 до 35 °C и давлении от 0 до 10000 дбар, соответственно [Рамазин, 2017]. А при низких солёностях вклад составляющей, зависящей от неопределённости измерения датчика УЭП, играет наиболее значительную роль в суммарной неопределённости расчёта солёности.

Вместе с тем датчики УЭП являются наиболее сложным и уязвимым звеном при получении

Стр-информации, что связано с их конструктивными особенностями и методами их калибровки [Рамазин, 2016; Рамазин, Левашов, 2016].

Целью настоящей работы является анализ и оценка всей совокупности факторов, влияющих на неопределённость калибровки и измерения этих датчиков, а также влияния неопределённости их калибровки на суммарную неопределённость определения практической солёности морской воды.

Оборудование. В течение 10 лет с 2008 по 2017 гг. Метрологической службой измерителей параметров морской воды ВНИРО (МС ВНИРО) были откалиброваны датчики УЭП 122 зондов различных моделей. Эти калибровки были выполнены с использованием зарубежного прецизионного калибровочного оборудования, схема калибровки представлена на рис. 1.

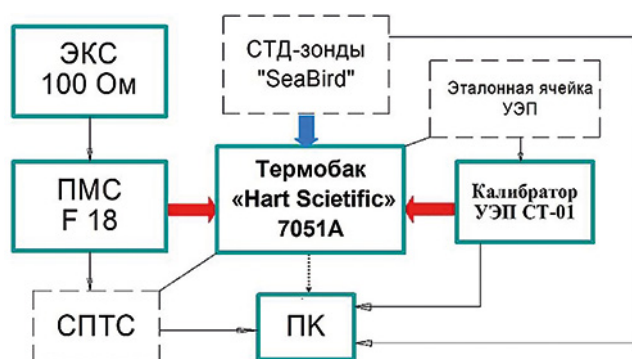


Рис. 1. Схема калибровки датчиков УЭП CTD-зондов «Sea Bird»:

ЭКС – эталонная катушка сопротивления модель 5685A «Tinsley» (UK); ПМС – прецизионный мост сопротивлений модели F18 «ASL» (UK); СПТС – стандартный платиновый термометр сопротивлений модели 162CE «Rosemount» (USA); ПК – персональный компьютер

Калибровке датчиков УЭП подверглись 107 CTD-зондов повышенной точности [Левашов, 2003], при этом 98 зондов (91,6%) приходилось на различные модели фирмы «Sea Bird».

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве чувствительного элемента датчиков УЭП этих моделей CTD-зондов используется кондуктометрическая ячейка, выпускаемая фирмой «Sea Bird» под названием SBE4. Ячейка [Pederson, Gregg, 1979], используемая в датчике SBE4, имеет три кольцевых платинизированных электрода шириной 10 мм, размещённых внутри трубки из пирекса длиной 190 мм и внутренним

диаметром 7 мм. Крайние электроды расположены симметрично относительно центрального и на расстоянии от него в 50 мм. Внутренний диаметр трубки на участке между крайними электродами сужен до 4 мм.

В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований метрологических характеристик датчиков УЭП 5-ти наиболее часто применяемых моделей CTD-зондов фирмы «Sea Bird».

Калибровка датчиков УЭП CTD-зонда осуществлялась методом их сличения с эталонной ячейкой калибратора СТ01 «Idronaut», входящего в состав комплекса метрологического оборудования: «Установки для измерения УЭП морской воды ВНИРО» (свидетельство об утверждении типа средства измерений RU.E.31.001.A № 42535). Измерения проводились в прецизионном термобаке модели 7051A «Hart Scientific» объёмом 216 л, заполненном искусственной морской водой солёностью $34,4 \div 35,2$ с помощью многоразовых измерений по 7÷8 точкам в температурном диапазоне от $-1,6$ °C до 25 °C (реже 30 °C), что обеспечивало изменения УЭП в диапазоне от 2,7 См/м до 5,3 (5,8) См/м.

Искусственная морская вода приготавливалась из соли фирмы «Red Sea» (Израиль). Температура воды контролировалась с помощью стандартного платинового термометра сопротивлений (СПТС), являющегося рабочим эталоном 0 разряда, суммарная стандартная неопределённость (ССН) измерения температуры которого в рабочем объёме термостата $u_{\Sigma\text{СПТС}} = (1,2 \div 1,6) \cdot 10^{-4}$ °C [Рамазин, 2018].

Нестабильность температуры и наибольшая разность температур между двумя точками в рабочей зоне калибровки термостата, в которых размещались СПТС и датчик зонда, в течение не менее 1÷3 минут не превышал $\pm 0,0002$ °C.

При этом выполнялись следующие операции:

1. Измерение УЭП эталонной ячейкой.

2. Измерение УЭП датчиком зонда.

3. Определение разности показаний датчика и образцовой ячейки при измерении ими одной и той же температуры и УЭП поддерживаемой в рабочей зоне калибровки термостата.

Факторы неопределённости. К факторам, определяющим неопределённость калибровки можно отнести [Походун, 2006; Руководство..., 1999]:

1. Неопределённость результата измерения УЭП эталонной ячейкой.

2. Неоднородность температурного поля и нестабильность поддержания температуры в рабочей зоне калибровки термостата, определяющие пространственно-временную нестабильность поля УЭП.

3. Неопределенность результата измерения УЭП калибруемого датчика зонда.

Для расчёта неопределенности результата калибровки в каждой точке использовали суммарную стандартную неопределенность (СН) оценки.

СН результата калибровки $u_{\Sigma \text{УЭП}}$ датчика УЭП зонда складывается из следующих неопределенностей:

– СН измерения УЭП эталонной ячейки в рабочем объеме термостата $u_{\Sigma \text{Э}}$;

– СН поля УЭП, обусловленной неоднородностью температурного поля и нестабильностью поддержания температуры и УЭП в рабочей зоне термостата $u_{\Sigma \text{C(T)}}$;

– СН измерения УЭП калибруемого датчика зонда $u_{\Sigma \text{CЗ}}$.

СН результата калибровки $u_{\Sigma \text{УЭП}}$ датчика УЭП СТД-зонда может быть представлена в виде:

$$u_{\Sigma \text{УЭП}} = \sqrt{(u_{\Sigma \text{Э}})^2 + (u_{\Sigma \text{C(T)}})^2 + (u_{\Sigma \text{CЗ}})^2}, \quad (1)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

СН измерения УЭП эталонной ячейки в рабочем объеме термостата $u_{\Sigma \text{Э}}$ находим из выражения:

$$u_{\Sigma \text{Э}} = \sqrt{(u_{\text{АЭ}})^2 + (u_{\text{БЭ}})^2}, \quad (2)$$

где $u_{\text{АЭ}}$ – стандартная неопределенность (СН) измерения УЭП типа А, представляет собой стан-

дартное отклонение оценки среднего значения результата измерения УЭП измерительной схемы эталонной ячейки и может быть определена из соотношения:

$$u_{\text{АЭ}} = \sqrt{\frac{1}{m \cdot (m-1)} \sum_{i=1}^m (C_{\text{Э}i} - \bar{C}_{\text{Э}})^2} = \sqrt{\frac{1}{m \cdot (m-1)} \cdot \sum_{i=1}^m \left(\frac{N_i - \bar{N}}{\partial N / \partial C} \right)^2}, \quad (3)$$

где m – число наблюдений кода УЭП СТ01 с помощью эталонной ячейки; $39 \geq m \geq 62$; N_i – i -й результат наблюдения кода УЭП пробы морской воды электропроводимостью $C_{\text{Э}i}$; \bar{N} и $\bar{C}_{\text{Э}}$ – средние значения кода и УЭП из m наблюдений; $\partial N / \partial C = 1,004$ ед. кода / мСм·см⁻¹ – коэффициент чувствительности измерительной схемы СТ01 при измерении УЭП.

Рассчитанные значения $u_{\text{АЭ}}$ для всех точек калибруемого диапазона занесены в табл. 1.

$u_{\text{БЭ}}$ – СН измерения УЭП эталонной ячейки, оцениваемая по типу В, определяется из соотношения

$$u_{\text{БЭ}} = \sqrt{(u_{\Sigma \text{Cell}})^2 + (u_{\text{ДСТ01}})^2}, \quad (4)$$

где $u_{\Sigma \text{Cell}}$ – СН калибровки эталонной ячейки, значения которой размещены в табл. 1 [Рамазин, 2021]; $u_{\text{ДСТ01}}$ – СН эталонной ячейки калибратора СТ01, обусловленная дискретностью её измерений. Она может быть определена из соотношения:

$$u_{\text{ДСТ01}} = \frac{1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ мСм/см}. \quad (5)$$

Таблица 1. СН измерений эталонной ячейки и её составляющих в рабочей зоне термостата в температурном диапазоне $-1,6 \div 30$ °С

Температура воды в баке, °С	30	25	20	15	10	5	1	-1,6
$u_{\Sigma \text{СПТС}} \cdot 10^{-4}$, °С	1,6	1,6	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,3
УЭП, мСм/см	58	53	48	43	38	33	29	27
Число измерений СПТС, m	47	62	41	60	41	52	54	39
$u_{\text{АЭ}} = \sqrt{\frac{1}{m \cdot (m-1)} \cdot \sum_{i=1}^m \left(\frac{N_i - \bar{N}}{\partial N / \partial C} \right)^2}$								
$u_{\text{АЭ}} \cdot 10^{-6}$, мСм/см	2,9	2,6	3,1	2,6	3,1	2,8	2,7	3,2
$u_{\Sigma \text{Cell}} \cdot 10^{-4}$, мСм/см	–	11,1	9,3	8,1	6,3	5,1	5,2	5,4
$u_{\text{ДСТ01}} \cdot 10^{-4}$, мСм/см	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
$u_{\text{БЭ}} = \sqrt{(u_{\Sigma})^2 + (u_{\text{ДСТ01}})^2}$								
$u_{\text{БЭ}} \cdot 10^{-4}$, мСм/см		11,1	9,3	8,1	6,3	5,1	5,2	5,4

Температура воды в баке, °C	30	25	20	15	10	5	1	-1,6
$u_{\Sigma\Delta} = \sqrt{(u_{A\Delta})^2 + (u_{B\Delta})^2}$								
$u_{\Sigma\Delta} \cdot 10^{-4}$, мСм/см		11,1	9,3	8,1	6,3	5,1	5,2	5,4
$u_{\Sigma T} \cdot 10^{-4}$, °C	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
$\partial C / \partial T$, мСм см ⁻¹ /°C	1,07	1,04	1,02	0,98	0,95	0,906	0,87	0,85
$u_{\Sigma C(T)} = u_{\Sigma T} \cdot \frac{\partial C}{\partial T}$								
$u_{\Sigma C(T)} 10^{-4}$, мСм/см	1,71	1,66	1,63	1,57	1,52	1,45	1,39	1,36

В табл. 1 представлены результаты расчёта значения неопределённостей u_{Σ} , $u_{A\Sigma}$, $u_{B\Sigma}$, $u_{\Sigma\Delta}$ эталонной ячейки для всех точек калибровки.

Результат влияния фактора. Результаты расчётов $u_{A\Sigma}$ и $u_{B\Sigma}$, приведённые в табл. 1 показывают, что составляющая суммарной неопределённости ячейки $u_{\Sigma Cell}$ практически полностью определяет значение $u_{B\Sigma}$, а следовательно и ССН измерения УЭП эталонной ячейки в рабочем объёме термостата $u_{\Sigma\Delta}$. Значения неопределённостей $u_{A\Sigma}$ и u_{DCT01} пренебрежимо малы.

ССН поля УЭП $u_{\Sigma C(T)}$, обусловленная неоднородностью температурного поля u_{T1} и нестабильностью поддержания температуры в рабочей зоне калибровки термостата u_{T2} , может быть оценена по типу В. Суммарная стандартная неопределённость $u_{\Sigma C(T)}$ может быть представлена в виде:

$$u_{\Sigma C(T)} = \sqrt{\left(\frac{u_{T1}}{\partial T / \partial C}\right)^2 + \left(\frac{u_{T2}}{\partial T / \partial C}\right)^2} = \frac{\sqrt{(u_{T1})^2 + (u_{T2})^2}}{\partial T / \partial C} = u_{\Sigma T} \cdot \frac{\partial C}{\partial T};$$

$$u_{T1} = u_{T2} = \frac{b_+ - b_-}{2 \cdot \sqrt{3}} = \frac{0,0002 - (-0,0002)}{2 \cdot \sqrt{3}} = (6)$$

$$= 0,000115 \text{ } ^\circ\text{C},$$

где b_+ и b_- — соответственно верхняя и нижняя границы распределения неравномерности и нестабильности поля температуры в рабочей зоне калибровки, носящий равновероятный характер; $u_{\Sigma T}$ — ССН пространственно-временная неоднородность температурного поля в зоне калибровки (табл. 1) [Рамазин, 2018]; $\partial C / \partial T$ — коэффициент чувствительности измерения УЭП морской воды в термобаке, значения которого находим из выражения:

$$\frac{\partial C}{\partial T} \approx \frac{\partial C(35, T, 0)}{\partial T} =$$

$$= (c_1 + 2c_2 T_{68} + 3c_3 T_{68}^2 + 4c_4 T_{68}^3) \cdot C(35, 15, 0), \quad (7)$$

где c_1, c_2, c_3, c_4 — коэффициенты уравнения зависимости УЭП стандартной морской воды (IAPSO Standard Seawater) от температуры международной практической шкалы температуры 1968 г. (МПШТ-68) [Perkin, Lewis, 1980].

При этом, предполагается, что эта неравномерность температурного поля и его нестабильность справедливы для всех точек рабочей зоны калибровки термостата, в которых находятся СПТС, эталонная ячейка и датчик УЭП зонда в течение времени калибровки (1–3 мин.)

Результат влияния фактора. Результаты расчёта значений $\partial C / \partial T$ и ССН $u_{\Sigma C(T)}$ представленные в табл. 1, показывают, что величина ССН поля УЭП $u_{\Sigma C(T)}$ находится в пределах $(1,4 \div 1,7) \cdot 10^{-4}$ мСм/см и играет незаметную роль в ССН измерения УЭП эталонной ячейки в рабочем объёме термостата $u_{\Sigma\Delta}$ при калибровке STD-зонда.

ССН измерения датчиком УЭП STD-зонда $u_{\Sigma C}$ в рабочей зоне калибровки термостата может быть представлена в виде

$$u_{\Sigma C} = \sqrt{(u_{AC3})^2 + (u_{BC3})^2}, \quad (8)$$

где u_{AC3} и u_{BC3} — соответственно оценки неопределённости по типу А и типу В.

Используя данные результата калибровки датчика УЭП зонда, оценку СН по типу А можно определить из соотношения

$$u_{AT3} = \sqrt{\frac{1}{n \cdot (n-1)} \sum_{i=1}^n (C_{3i} - \bar{C}_3)^2} =$$

$$= \sqrt{\frac{1}{n \cdot (n-1)} \sum_{i=1}^n \left(\frac{f_{3i}}{\partial f / \partial C} - \bar{f}_3 \right)^2}, \quad (9)$$

где C_{3i} – i -й результат наблюдения УЭП с помощью датчика зонда в процессе его калибровки; n – число многократных измерений в одной из точек калибровки, выполненные с помощью датчика зонда; \bar{C}_3 – среднее значение УЭП из n -измерений; f_{3i} – i -й результат измерения частоты датчика; \bar{f}_3 – среднее значение частоты измерений из n наблюдений; $\partial f / \partial C$ – коэффициент чувствительности датчика УЭП (Гц/См·м⁻¹) при измеряемом значении электропроводимости в термобаке. Значения n и f_{3i} брались из соответствующего файла калибровки.

Можем уверенно предположить, что неопределенность результатов измерений УЭП с помощью датчика зонда типа А имеет нормальный закон распределения. Тогда, оценка СН u_{AC3} определяется из соотношения

$$u_{AC3} = \sqrt{\frac{1}{n \cdot (n-1)} \cdot \sum_{i=1}^n (f_{3i} - \bar{f}_3)^2} \cdot \frac{s(f_{3i})}{(\partial f / \partial C) \cdot \sqrt{n}} = \frac{s(C_{3i})}{\sqrt{n}}, \quad (10)$$

$$\text{где } \bar{f}_3 = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n f_{3i}; \quad (11)$$

$$s(C_{3i}) = \frac{\partial C}{\partial f} \cdot \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \cdot \sum_{i=1}^n (f_{3i} - \bar{f}_3)^2} = \frac{\partial C}{\partial f} \cdot s(f_{3i}), \quad (12)$$

где $s(C_{3i})$ и $s(f_{3i})$ – экспериментальные стандартные отклонения измерений УЭП C_{3i} и частоты f_{3i} датчиком зонда от среднего значения.

Значения \bar{f}_3 и $s(f_{3i})$ рассчитывались непосредственно в файле с калибровочными данными с использованием стандартных функций Microsoft Excel 2003: СРЗНАЧ и СТАНДОТКЛОН.

Коэффициент чувствительность датчика УЭП $\partial f / \partial C$ (Гц/См·м⁻¹) при измеряемом значении электропроводимости в термобаке определялись следующим образом

$$\frac{\partial f}{\partial C} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta C} = \left| \frac{f - (f + \Delta f)}{C - (C + \Delta C)} \right|, \quad (13)$$

где $C = \varphi(f)$ – статическая (калибровочная) функция преобразования (СФП) датчика УЭП CTD-зонда.

Для измерителей CTD-зондов фирмы “Sea Bird” SBE19plus, SBE19plusV2, SBE16plus, SBE16plusV2, SBE37SM и SBE37SI СФП имеет вид

$$C = \frac{[g + h \cdot f^2 + i \cdot f^3 + j \cdot f^4]}{[1 + \delta \cdot T + \varepsilon \cdot p]}, \quad (14)$$

Для CTD-зонда SBE25

$$C = \frac{[g + h \cdot f^2 + i \cdot f^3 + j \cdot f^4]}{[1 + \delta \cdot T + \varepsilon \cdot p]} \cdot 10, \quad (15)$$

где f – частота измеренного сигнала, кГц; T – температура, °С МПТШ-68; p – давление, дбар; g, h, i, j – калибровочные коэффициенты СФП,

Учет влияния температуры и давления на постоянную ячейки осуществляется с помощью эмпирического выражения:

$$1 + \delta T + \varepsilon p,$$

где $\delta = 3,25 \cdot 10^{-6}$ °С⁻¹ – поправочный коэффициент на влияние температуры T ; $\varepsilon = -9,5700 \cdot 10^{-8}$ дбар⁻¹ – поправочный коэффициент на влияние давления p .

Для ряда CTD-зондов модели SBE37SM и SBE37SI:

$$f = f_{INSRFREQ} = \sqrt{(1,0 + WBOTC \cdot T)} / 1000,0, \quad (16)$$

WBOTC – поправочный коэффициент влияния температуры на измеряемую частоту сигнала $f_{INSRFREQ}$ (для каждой ячейки индивидуально определяется на фирме изготовителе и указан в сертификате калибровки).

Полученные по данным калибровки пяти различных моделей CTD-зондов «Sea Bird» значения $\partial f / \partial C$, $s(f_{3i})$ и $s(C_{3i})$ являлись исходными данными для вычисления СН измерения датчиком зонда u_{AC3} (10), оценённой по типу А.

Вычисленные значения СН u_{AC3} в диапазоне калибровки (27÷53) мСм/см зондов SBE19plusV2 № 6794 и SBE25 № 0342 занесены в табл. 2.

Оценка неопределённости датчика температуры по типу В u_{BC3} обусловлена дискретностью Δf частотного способа измерений зонда

$$u_{BC3} = \frac{\Delta f}{\left(\frac{\partial f}{\partial C} \right) \cdot \sqrt{3}}. \quad (17)$$

Для всех моделей CTD-зондов «Sea Bird» $\Delta f = 10^{-3}$ Гц.

Рассчитанные значения u_{BT3} для диапазона изменения УЭП (27÷53) мСм/см представлены в табл. 2.

Необходимо отметить, что для CTD-зондов моделей SBE19plus, SBE16plusV и SBE37 значения суммарных неопределённостей $u_{\Sigma C(T)}$ и $u_{\Sigma \Delta}$ не отличаются от значений, рассчитанных для зондов SBE19plusV2 № 6794 и SBE25 № 0342, а значения ССН $u_{\Sigma C3}$ зависят лишь от количества мно-

Таблица 2. Значения стандартных неопределённостей калибровки датчиков УЭП CTD-зондов SBE19plusV2 № 6794 и SBE25 № 0342

Температура воды в баке, °C	25	20	15	10	5	1	-1,6
УЭП, мСм/см	53	48	43	38	33	29	27
SBE19plusV2							
n – число измерений зонда	502	325	476	326	417	431	309
$s(f_{3i}), 10^{-2}$ Гц	1,5	1,8	2,6	2,5	2,5	2,6	3,2
$\partial f / \partial C, \text{Гц/См м}^{-1}$	508,9	531,1	555,5	586,4	617,8	646,9	663,4
$s(C_{3i}) \cdot 10^{-5}, \text{См/м}$	3,0	3,5	4,7	4,4	4,1	4,0	4,8
$\Delta(C_{3i}) \cdot 10^{-5}, \text{См/м}$	5,8	6,8	9,2	8,5	8,0	7,9	9,5
$u_{AC3} = \frac{s(f_{3i})}{(\partial f / \partial C) \cdot \sqrt{n}}; s(C_{3i}) = \frac{\partial C}{\partial f} \cdot s(f_{3i})$							
$u_{AC3} \cdot 10^{-6}, \text{См/м}$	1,3	1,9	2,1	2,4	2,0	1,9	2,7
$u_{BC3} \cdot 10^{-6}, \text{См/м}$	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9
$u_{\Sigma C3} = \sqrt{(u_{AC3})^2 + (u_{BC3})^2}$							
$u_{\Sigma C3} \cdot 10^{-5}, \text{См/м}$	0,17	0,22	0,24	0,26	0,22	0,21	0,29
SBE25							
n	74	75	58	32	21	23	–
$s(f_{3i}), 10^{-2}$ Гц	0,9	1,2	1,0	1,0	1,1	1,1	–
$\partial f / \partial C, \text{Гц/См м}^{-1}$	502,6	524,2	548,0	574,7	605,3	633,6	–
$s(C_{3i}) \cdot 10^{-5}, \text{См/м}$	1,7	2,3	1,8	1,8	1,8	1,7	–
$\Delta(C_{3i}) \cdot 10^{-5}, \text{См/м}$	3,4	4,5	3,5	3,5	3,4	3,4	–
$u_{AC3} \cdot 10^{-6}, \text{См/м}$	2,0	2,6	2,3	3,1	3,8	3,6	–
$u_{BC3} \cdot 10^{-6}, \text{См/м}$	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	–
$u_{\Sigma C3} \cdot 10^{-6}, \text{См/м}$	0,23	0,28	0,25	0,33	0,39	0,37	–
Для всех CTD-зондов							
$u_{\Sigma C(T)} \cdot 10^{-5}, \text{См/м}$	1,66	1,63	1,57	1,52	1,45	1,39	1,36
$u_{\Sigma \Delta} \cdot 10^{-5}, \text{См/м}$	11,1	9,3	8,1	6,3	5,1	5,2	5,4
$u_{\Sigma \Delta n} = \sqrt{u_{\Sigma \Delta}^2 + (u_{\Sigma C(T)})^2 + (u_{\Sigma C3})^2}$							
$u_{\Sigma \Delta n} \cdot 10^{-5}, \text{См/м}$	11,2	9,4	8,3	6,5	5,3	5,4	5,6
$u_{\Sigma \Delta n} \cdot 10^{-3}, \text{мСм/см}$	1,12	0,94	0,83	0,65	0,53	0,54	0,56
$u_{RT} \cdot 10^{-5}$	2,1	2,0	1,9	1,7	1,6	1,8	2,0
$U_{\Sigma \Delta n} \cdot 10^{-3}, \text{мСм/см}$	2,2	1,9	1,6	1,3	1,0	1,1	1,1
$U_{RT} \cdot 10^{-5}$	4,2	3,9	3,8	3,3	3,1	3,5	3,9

гораздовых измерений и находятся на уровне $(0,17 \div 0,29) \cdot 10^{-4}$ мСм/см.

Результат влияния фактора. Вклад ССН измерения датчиком УЭП зонда $u_{\Sigma C3}$ в ССН калибровки датчиков УЭП крайне незначителен и не превышает $0,29 \cdot 10^{-4}$ мСм/см. Им можно пренебречь.

Результаты вычисления ССН калибровки датчика УЭП CTD-зонда $u_{\Sigma \Delta n}$ (1) по рассчитанным данным ССН $u_{\Sigma \Delta}$, $u_{\Sigma C(T)}$ и $u_{\Sigma C3}$ (табл. 2.) показывает,

что её значение находится в интервале значений $(0,60 \div 1,16) \cdot 10^{-3}$ мСм/см.

Относительная ССН калибровки этих датчиков u_{RT} определится из выражения

$$u_{R_T} = \frac{u_{\Sigma C(S, T_{68}, 0)}}{C(35, T_{68}, 0)}, \quad (18)$$

где $u_{\Sigma C(S, T_{68}, 0)}$ – ССН калибровки датчика УЭП $u_{\Sigma \Delta n}$ при значении УЭП $C(S, T_{68}, 0)$ пробы морской воды солёностью S , относительной электропроводности R_T при температуре T_{68} и атмосферном давлении.

Как видно из табл. 2 значения u_{RT} находится в пределах $(1,6 \div 2,1) \cdot 10^{-5}$, что соответствует оценке уровня неопределённости измерения R_T пробы морской воды, выполняемых с помощью солемера Portasal при $T = 24$ °C: $u_{RT} = (2,1 \div 2,2) \cdot 10^{-5}$ для $S = 35$ [Menn, 2011].

Расширенная ССН результата калибровки $u_{\Sigma \text{уэл}}$ датчика УЭП зонда для уровня доверия 0,95 будет равна

$$U_{\Sigma} = K \cdot u_{\text{уэл}}, \quad (19)$$

где $K=1,96$ – коэффициент охвата, определяемый по формуле Велча-Саттерсвейта как коэффициент Стьюдента с эффективным числом степеней свободы [Руководство, 1999] ν_{eff} близком к ∞ для всех калибруемых CTD-зондов.

Таким образом, расширенная ССН калибровки датчиков УЭП пяти рассмотренных моделей CTD-зондов «Sea Bird» в любой точке диапазона $(53 \div 27)$ мСм/см ($5,3 \div 2,7$ См/м) будет определяться величиной ССН калибровки эталонной ячейки (табл. 2) и не будет превышать

$$U_{\Sigma \text{уэл}} = K \cdot u_{\Sigma \text{уэл}} = 1,96 \cdot (1,12 \div 0,53) \cdot 10^{-3} \leq (2,2 \div 1,0) \cdot 10^{-3} \text{ мСм/см.} \quad (20)$$

А относительная расширенная ССН калибровки этих датчиков U_{RT} не превысит величины равной $(4,2 \div 3,0) \cdot 10^{-5}$.

ССН расчёта практической солёности, выполненного по международному алгоритму ПШС-78 по данным CTP -измерений CTD-зондов [Perkin, Lewis, 1980] с учётом ССН датчиков можно определить из выражения

$$u_{S_{\text{calc}}} = \sqrt{u(S_C)^2 + u(S_T)^2 + u(S_p)^2} = \sqrt{(u_{\Sigma \text{уэл}} \cdot \frac{\partial S}{\partial C})^2 + (u_{\Sigma T} \cdot \frac{\partial S}{\partial T})^2 + (u_{\Sigma p} \cdot \frac{\partial S}{\partial p})^2}, \quad (21)$$

где u_{Σ} , $u_{\Sigma T}$, $u_{\Sigma p}$ – ССН измерения датчиками УЭП, температуры и давления, соответственно. Величина

$$u_{\Sigma} \cdot \frac{\partial S}{\partial C} \gg u_{\Sigma T} \cdot \frac{\partial S}{\partial T} \gg u_{\Sigma p} \cdot \frac{\partial S}{\partial p},$$

поэтому выражение (21) примет вид

$$u_{S_{\text{calc}}} = u_{\Sigma \text{уэл}} \cdot \frac{\partial S}{\partial C}. \quad (22)$$

А ССН определения практической солёности будет равна

$$u_S = \sqrt{u_{S_{\text{calc}}}^2 + u_{PSS}^2} = \sqrt{(u_{\Sigma \text{уэл}} \cdot \frac{\partial S}{\partial C})^2 + u_{PSS}^2}. \quad (23)$$

где $u_{\Sigma \text{уэл}} = (1,12 \div 0,53) \cdot 10^{-3}$ мСм/см (табл. 2); $\frac{\partial S}{\partial C}$ –

представлена в табл. 3 для диапазонов значений $31 \leq S \leq 39$; $-1,6 \leq T \leq 25$ °C; $27 \leq C \leq 53$ мСм/см и $0 \leq p \leq 10000$ дбар соответственно [Рамазин, 2017], а $u_{PSS} = 0,0015$ – суммарное стандартное отклонение алгоритма ПШС-78 от экспериментальных данных [Perkin, Lewis, 1980]. Результаты вычислений ССН определения практической солёности, выполненных по формуле (23) представлены в табл. 3.

Расширенная ССН определения практической солёности $U_S = 2u_S$ по данным CTP -измерений при ширине охвата $K=2$ (с уровнем достоверности 95 %) будет равна $0,0031 \div 0,0034$.

Таблица 3. Значения ССН практической солёности, рассчитанной по данным ССН калибровки датчика УЭП $u_{\Sigma \text{уэл}}$, коэффициента чувствительности $\partial S/\partial C$ и $u_{PSS} = 0,0015$ для диапазона значений $31 \leq S \leq 39$; $-2 \leq T \leq 25$ °C; $27 \leq C \leq 53$ мСм/см и $0 \leq p \leq 10000$ дбар.

$T, ^\circ\text{C}$	$u_{\Sigma \text{уэл}}, 10^{-3}, \text{ мСм/см}$	$\partial S/\partial C, \text{ епс/мСм см}^{-1}$			$(u_{\Sigma \text{уэл}} \times \partial S/\partial C) \times 10^{-3}, \text{ епс}$			$u_S, \text{ епс}$		
		$S=31$	$S=35$	$S=39$	$S=31$	$S=35$	$S=39$	$S=31$	$S=35$	$S=39$
-1,6	0,56	1,400	1,411	1,421	0,784	0,790	0,796	0,0017	0,0017	0,0017
1	0,54	0,94	0,83	0,65	0,508	0,448	0,351	0,0016	0,0016	0,0015
5	0,53	1,152	1,161	1,171	0,611	0,615	0,621	0,0016	0,0016	0,0016
10	0,65	1,016	1,025	1,033	0,660	0,666	0,671	0,0016	0,0016	0,0016
15	0,83	0,904	0,913	0,92	0,750	0,758	0,764	0,0017	0,0017	0,0017
20	0,94	0,812	0,82	0,827	0,763	0,771	0,777	0,0017	0,0017	0,0017
25	1,12	0,735	0,742	0,749	0,823	0,831	0,839	0,0017	0,0017	0,0017

Из данных табл. 3 следует, что основной вклад при оценке ССН определения солёности U_S вносит СН математического алгоритма её определения u_{PSS}

$$u_{PSS} = \sqrt{(u_{R_T})^2 + (u_{r_T})^2 + (u_{R_p})^2}, \quad (25)$$

где $u_{R_T} = 0,0007$ – стандартное отклонение уравнения $S=f(R_T, T_{68})$; $u_{r_T} = 0,0003$ – стандартное отклонение уравнения для SSW $r_T = C(35,15,0) \cdot f(T)$; $u_{R_p} = 0,0013$ – стандартное отклонение влияния давления $R_p = f(p, T)$ алгоритма ПШС-78 [Perkin, Lewis, 1980].

Следовательно, расширенная ССН определения практической солёности по $СТр$ -измерениям не может быть меньше величины $U_{PSS} = 0,003$, основной вклад в расчёт которой вносит неопределённость уравнения влияния давления, расширенная ССН которой $u_{R_p} = 0,0026$. А вклад ССН калибровки датчика УЭП, температуры и давления СТД-зондов в расширенную ССН определения практической солёности для $31 \leq S \leq 39$; $-2 \leq T \leq 25$ °C; $27 \leq C \leq 53$ мСм/см и $0 \leq p \leq 10000$ дбар не будет превышать $0,0004 \div 0,0008$ даже без учёта корреляции между $СТр$ -переменными, способной значительно снизить её значение [Menn, 2011].

Среднее стандартное отклонение измерения $s(f_i)$, $s(C_{3i})$, коэффициент чувствительности df/dC и их функциональное взаимодействие, наряду с оценкой суммарной неопределённости калибровки, имеют важное значение для метрологи-

ческой оценки датчика СТД-зонда. На графиках рис. 2 представлены зависимости коэффициентов чувствительности датчиков df/dC , стандартных отклонений $s(f_i)$ и $s(C_{3i})$ от измеряемой электропроводимости морской воды двух СТД-зондов SBE19plusV2 и SBE25.

Как видно из графиков значения коэффициентов чувствительности у обоих зондов практически совпадают.

Для SBE19plusV2 с уменьшением УЭП морской воды, что обусловлено снижением её температуры, происходит увеличение значений стандартных отклонений $s(f_i)$ и $s(C_{3i})$ измерений частоты f_{3i} и УЭП C_{3i} от среднего значения. В то время как у зонда SBE25 они остаются практически неизменными. Значения $s(f_i)$ и $s(C_{3i})$ датчика УЭП зонда SBE19plusV2 превышает соответствующие значения $s(f_i)$ и $s(C_{3i})$ датчика зонда SBE25 в $(1,7 \div 2,6)$ раза (табл. 2). На графиках рис. 3а. представлены зависимости стандартных отклонений измерений УЭП $s(C_{3i})$ датчиков пяти моделей калибруемых СТД-зондов «Sea Bird» от электропроводимости.

Как видно из графиков стандартные отклонения $s(C_{3i})$ не превышает в целом величины $5 \cdot 10^{-5}$ См/м ($0,5 \cdot 10^{-3}$ мСм/см) у SBE25 лежит в пределах $(1,7 \div 2,3) \cdot 10^{-5}$ См/м (табл. 2). У SBE16plusV2 – в пределах $(1,2 \div 3,1) \cdot 10^{-5}$ См/м. У зонда SBE37SM – в пределах $(2,6 \div 4,4) \cdot 10^{-5}$ См/м. У зондов SBE19plusV2 – в пределах $(3,0 \div 4,8) \cdot 10^{-5}$ См/м.

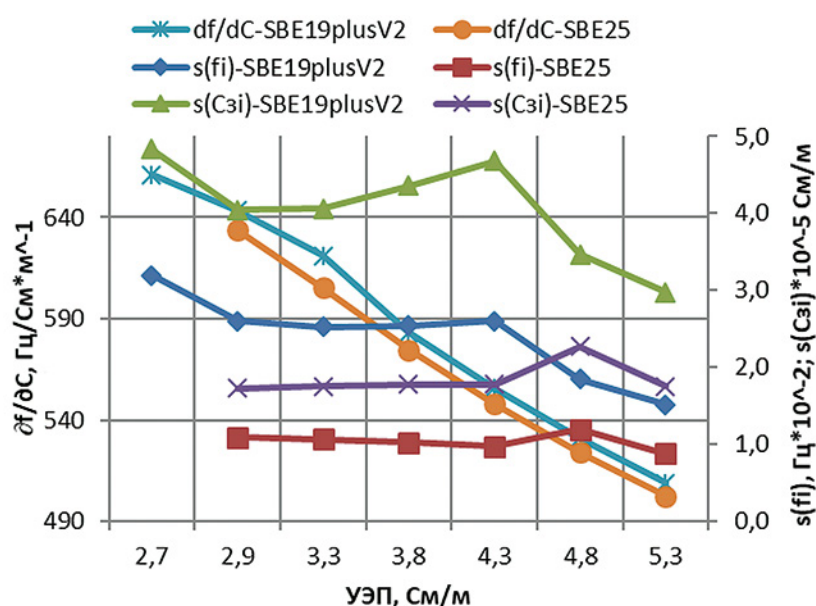


Рис. 2. Графики зависимости параметров df/dC , $s(f_i)$ и $s(C_{3i})$ датчиков калибруемых СТД-зондов SBE19plusV2 № 6794 и SBE25 № 0342 от УЭП.

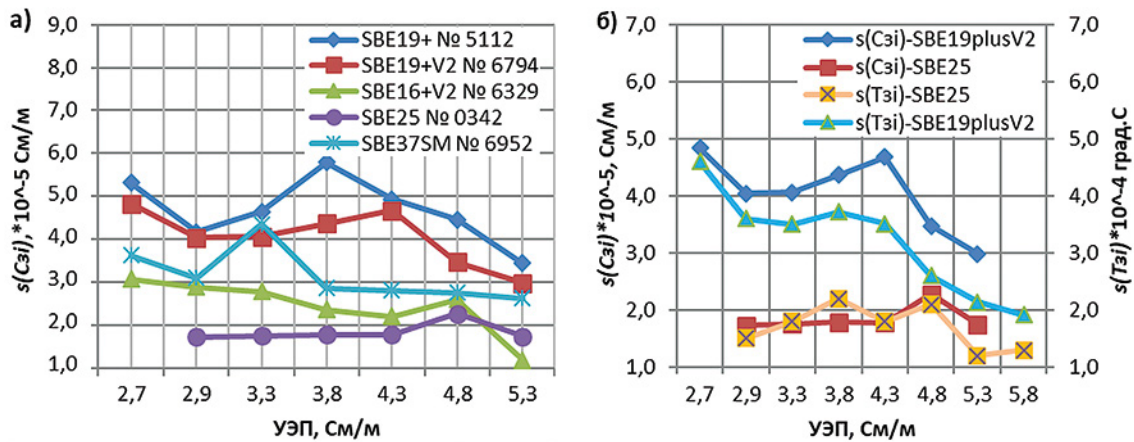


Рис. 3. Графики изменчивости: а) — стандартных отклонений измерений УЭП $s(C_{zi})$ датчиков пяти моделей калибруемых CTD-зондов «Sea Bird»; б) — стандартных отклонений и датчиков УЭП $s(C_{zi})$ и температуры $s(T_{zi})$ SBE19plusV2 и SBE25, от УЭП (температуры)

Стандартное отклонение измерения $s(C_{zi})$ является метрологическим параметром, характеризующим неопределённость датчика как средства измерения, раскрывающий меру его прецизионности [Рекомендации по стандартизации Р50.01.097–2014, 2015].

Используем $s(C_{zi})$ для оценки интервала неопределённости измерений УЭП датчиками зондов. Интервал неопределённости, соответствующий уровню доверия 0,95 в предположении нормального закона распределения результатов измерений датчиками УЭП для этих зондов находим из выражения

$$\varepsilon(C_{zi}) = 2 \cdot s(C_{zi}). \quad (26)$$

В табл. 2 размещены значения $\varepsilon(C_{zi})$ для всех 7 точек многократных измерений SBE19plusV2 и SBE25 в диапазоне от 2,7 См/м до 5,3 См/м.

Как видно из табл. 2 $\varepsilon(C_{zi})$ для CTD-зонда SBE25 и зонда SBE19plusV2 не превышает $4,5 \cdot 10^{-5}$ См/м и $9,5 \cdot 10^{-5}$ См/м соответственно.

Значения $\varepsilon(C_{zi})$ для других моделей зондов SBE16plusV2, SBE37SM и SBE19plusV2 лежат внутри диапазона $(4,5 \div 11,6) \cdot 10^{-5}$ См/м, или $(0,45 \div 1,2) \cdot 10^{-3}$ мСм/см (рис. 2). При этом наблюдается некоторая тенденция к увеличению значений $\varepsilon(C_{zi})$ в области низких температур и значений УЭП у всех зондов, кроме SBE25. Аналогичная, но более выраженная тенденция наблюдается у температурных датчиков этих зондов [Рамзин, 2018], в то время как у SBE25 она полностью отсутствует (рис. 2б).

Временной уход калибровочных характеристик датчиков УЭП, выражающийся в изменении

коэффициентов СФП и влияющий на общую неопределённость измерения, возникает в процессе эксплуатации CTD-зонда. Для его оценки были использованы экспериментальные данные калибровок рассмотренных выше моделей CTD-зондов «Sea Bird», выполненных за период с 2008 по 2017 гг.

По уравнениям (14–15) для каждого значения частоты датчика f_{3i} , с учётом соответствующих калибровочных коэффициентов g, h, i, j проводился расчёт разности значений УЭП ΔC вычисленных для C_{ij} и последующей $C_{i,j+1}$ калибровок для каждой из 7 точек диапазона изменения электропроводности. Затем вычислялся усреднённый временной уход показаний датчиков между двумя ближайшими калибровками

$$\Delta \bar{C} = \frac{\sum_i^7 (C_{i,j} - C_{i,j+1})}{7 \cdot \tau}. \quad (27)$$

В табл. 4 представлены результаты расчёта значений временного ухода датчиков УЭП CTD-зондов «Sea Bird» $\Delta C \cdot 10^{-4}$ См/м за время τ между калибровками и его среднее за месяц значение $\Delta \bar{C} \cdot 10^{-4}$ См/м.

Как видно из табл. 3, временной уход датчиков УЭП CTD-зондов колеблется в очень широких пределах, достигая $25,3 \cdot 10^{-4}$ за 10,1 месяца и в тоже время $5,4 \cdot 10^{-7}$ См/м — за 20,8 месяца. Установить функциональную зависимость между величиной временного ухода и временем между калибровками не удалось из-за очень значительных временных интервалов между ними (табл. 3). Анализ полученных данных показал, что, временной дрейф в первую очередь зависит от условий эксплуатации и качества ухода за датчиками УЭП,

Таблица 4. Значения временного ухода $\Delta C \cdot 10^{-4}$ См/м показаний датчиков УЭП CTD-зондов «Sea Bird» за время τ между двумя калибровками

Температура воды в термобаке, °C		25	20	15	10	5	1	-1,6
УЭП воды в термобаке, См/м		5,3	4,8	4,3	3,8	3,3	2,9	2,7
Модель CTD-зонда, серийный номер	Время τ , месяц	Средний уход за месяц	Расхождения показаний датчиков УЭП между двумя ближайшими калибровками $C=(C1-C2) \cdot 10^{-4}$ См/м					
SBE19plusV2 № 6794	10,1	1,71	25,3	23,6	22,1	20,6	19,2	18,0
	50,3	-0,16	-13,0	-11,6	-10,6	-9,7	-9,1	-8,6
	20,8	0,05	0,0	0,3	0,7	1,2	1,6	1,9
SBE25 № 0342	116,3	0,10	16,9	15,6	14,6	13,6	12,7	11,9
SBE16plusV2 № 6329	35,0	0,14	4,0	4,5	5,1	5,7	6,2	6,5
SBE19plus № 5112	41,3	0,01	0,4	0,0	0,0	0,2	0,6	0,9
SBE19plus № 4896	60,4	0,20	16,7	16,0	15,2	14,4	13,4	12,6
	66,2	-0,21	-26,0	-22,4	-19,3	-16,5	-14,0	-12,2
SBE37SM № 6952	16,4	0,50	9,5	10,4	10,7	10,3	9,5	8,6
	29,6	-0,14	-4,8	-5,7	-5,8	-5,5	-4,8	-4,0
	11,7	-0,06	-0,6	-0,7	-0,8	-0,8	-0,8	-0,7
SBE 19plus № 6952	34,3	0,29	14,2	13,6	12,9	12,0	11,0	10,1
	65,5	-0,22	-24,9	-22,5	-20,0	-17,5	-15,0	-12,9

кондуктивная ячейка которого в значительной степени подвержен загрязнению и даже обростанию.

Вместе с тем, можно сделать вывод о том, что временной уход калибровочных характеристик имеет разную направленность, т. е. ΔC имеет как положительное, так и отрицательное значение. Усредненное среднее значение временного ухода по всем калибровкам 7 зондов составляет $1,7 \cdot 10^{-5}$ См/м в месяц при стандартном отклонении от среднего равно $5,1 \cdot 10^{-5}$ См/м в месяц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных калибровок CTD-зондов, выполненных с помощью прецизионного оборудования, позволяет сделать вывод о том, что:

- расширенная ССН калибровки датчиков УЭП рассмотренных моделей CTD-зондов «Sea Bird», а также практически любых прецизионных CTD-зондов, в любой точке диапазона от 53 мСм/см до 27 мСм/см не будет превышать $(2,3 \div 1,2) \cdot 10^{-3}$ мСм/см. А относительная расширенная ССН калибровки этих датчиков не превышает величины, равной $(4 \div 5) \cdot 10^{-5}$;

- расширенная ССН калибровки датчиков УЭП в любой точке диапазона 53÷27 мСм/см будет определяться величиной ССН калибровки эталонной ячейки (табл. 2);

- расширенная ССН определения практической солёности U_s по данным CTP -измерений

CTD-зондов рассмотренных моделей «Sea Bird» находится в пределах $0,0034 \div 0,0036$. Её значение не может быть меньше $U_{PSS} = 0,003$, обусловленной отклонением алгоритма ПШС-78 от экспериментальных данных. Основной вклад в её расчёт вносит неопределённость уравнения влияния давления, расширенная ССН которой U_{Rp} равна 0,0026. А вклад ССН калибровки датчика УЭП CTD-зондов в расширенную ССН определения практической солёности для $31 \leq S \leq 39$; $-2 \leq T \leq 25$ °C; $27 \leq C \leq 53$ мСм/см и $0 \leq p \leq 10000$ дбар будет находиться на уровне $0,0007 \div 0,0010$ даже без учёта корреляции между CTP -переменными, способной внести значительный вклад в уменьшение её значения;

- значения ССН, обусловленной пространственно-временной неоднородностью температурного поля в рабочей зоне калибровки $u_{\Sigma C(\tau)}$ для каждой точки калибровки, можно считать практически величиной постоянной или изменяющейся незначительно. Если, при калибровке датчиков температуры в термобаке её значение будет в основном определять величину их ССН, то при калибровке датчиков УЭП её значением можно пренебречь (табл. 2);

- вклад ССН измерения датчиком УЭП зонда $u_{\Sigma C_3}$ в ССН калибровки датчиков УЭП крайне незначителен и не превышает $0,29 \cdot 10^{-4}$ мСм/см. Им можно пренебречь;

- стандартное отклонение измерения от среднего $s(C_3)$ датчиков УЭП исследованных мо-

делей СТД-зондов не превышают $5 \cdot 10^{-4}$ мСм/см для зондов моделей SBE19plusV2, SBE16plusV2 и SBE37SM, и $2,3 \cdot 10^{-4}$ мСм/см — для SBE25, демонстрируя тем самым высокий потенциал как прецизионное средство измерения УЭП морской воды;

— временной уход калибровочных характеристик имеет разную направленность, т. е. ΔC имеет как положительное, так и отрицательное значение. Усредненное среднее значение временного ухода по всем калибровкам 7 зондов составляет $1,7 \cdot 10^{-5}$ См/м в месяц при среднеквадратичном отклонении от среднего $5,1 \cdot 10^{-5}$ См/м в месяц;

— временной дрейф калибровочных характеристик датчиков УЭП в первую очередь зависит от условий эксплуатации и качества ухода за датчиками УЭП, кондуктометрическая ячейка которого в значительной степени подвержена загрязнению.

ЛИТЕРАТУРА

- Левашов Д.Е. 2003. Техника экспедиционных исследований: инструментальные методы и технические средства оценки промыслово-значимых факторов среды. М.: Изд-во ВНИРО. 400 с.
- Походун А.И. 2006. Экспериментальные методы исследований. Погрешности и неопределенности измерений. Учебное пособие. СПб: СПбГУ ИТМО. 112 с.
- Рамазин А.Н. 2016. Некоторые научно-методические аспекты метрологического обеспечения измерений электропроводности и температуры морской воды с помощью СТД-зондов // Тр. ВНИРО. Т. 159. С. 167–182.
- Рамазин А.Н., Левашов Д.Е. 2016. Методические рекомендации по калибровке и метрологическому обеспечению измерителей параметров водной среды. М.: Изд-во ВНИРО, 127 с.
- Рамазин А.Н. 2017. Расчёт погрешности определения практической солёности по данным СТр-измерений // Системы контроля окружающей среды. Севастополь: ИПТС. Вып. 9 (29). С. 7–18.
- Рамазин А.Н. 2018. Оценка неопределённости калибровки и измерений датчиков температуры СТД-зондов «Sea Bird» // Системы контроля окружающей среды. Севастополь: ИПТС. Вып. 14 (34). С. 33–42.
- Рамазин А.Н. 2021. Оценка неопределённости калибровки эталонной ячейки электропроводности калибратора СТ01 «Idronaut» «Установки для измерения УЭП морской воды ВНИРО» // Труды ВНИРО. Т. 184. С. 99–111.
- Рекомендации по стандартизации Р50.01.097–2014. 2015. Статистические методы. Примеры измерений при анализе повторяемости и воспроизводимости. М. Стандартиформ. 2015. 34 с.
- Руководство по выражению неопределённости измерения. 1999: Перевод с англ. под науч. ред. проф. Слаева В.А. ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, С.-Петербург. 134 с. (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. 1993. First edition. ISO, Switzerland. 101 pp.)
- IOC, SCOR and IAPSO. 2010. The international thermodynamic equation of seawater — 2010: Calculation and use of thermodynamic properties. Intergovernmental Oceanographic Commission, Manuals and Guides 56, UNESCO (English), 196 pp. http://www.teos-10.org/TEOS-10_Manual.pdf. 20.08.2019.
- Menn M.L. 2011. About uncertainties in practical salinity calculations // Ocean Science. Copernicus, V.7, pp. 651–659. https://www.researchgate.net/publication/307769547_About_uncertainties_in_practical_salinity_calculations. 20.08.2019.
- Pederson A.M., Gregg M, C. 1979. Development of a Small In situ Conductivity Instrument // IEEE J Ocean Engineering. V. OE-04. N 3. pp. 69–75.
- Perkin R.G., and E.L. Lewis, 1980: The practical salinity scale 1978: Fitting the data // IEEE J. Oceanic Engineering. V. OE-5, no.1. pp. 9–16.
- Saunders, P. M., Mahrt, K.-H., and Williams, R. T. 1991. Standard and Laboratory Calibration, WHP Operations and Methods, Juli, pp. 0–11. https://cchdo.github.io/hdo-assets/documentation/manuals/pdf/91_1/saunders.pdf. 26.09.2019.

Поступила в редакцию 23.10.2019 г.
Принята после рецензии 04.09.2020 г.

About the of calibration uncertainty of conductivity sensors of CTD-probes «Sea Bird» in measurements and in practical salinity calculations

A.N. Ramazin

Russian Federal Research Institute of Fisheries
and Oceanography (VNIRO), Moscow, Russia

The factors determining combined standard uncertainty (CSU) in the calibration of precision CTD probes conductivity sensors are considered. Calculation of standard uncertainties (SU) of individual components is done and analysis of their contribution into CSU calibrations of conductivity sensors of five basic models CTD-probes «Sea Bird» is done. It is shown that expanded CSU calibration of conductivity sensors of CTD-probes reviewed models at any points in the range from 53 mS/cm till 27 mS/cm will not exceed $(2.2 \div 1.0) \cdot 10^{-3}$ mS/cm; relative extended CSU calibration of these sensors will not exceed $4.2 \cdot 10^{-5}$ and will be determined by CSU value of reference conductivity cell calibration. Expanded CSU of salinity U_s determination according to CTD measurements data at coverage factor $K=2$ will be equal to $0.0031 \div 0.0034$ upon contribution of CTD-probe CSU calibration at the level $0.0007 \div 0.0010$ for $31 \leq S \leq 39$; $-2 \leq T \leq 25$ °C; $27 \leq C \leq 53$ mS/cm and $0 \leq p \leq 10000$ dbar. According to experimental data the characteristics of sensitivity coefficient $\partial f / \partial C$ dependencies of standard deviations of input frequency $s(f_i)$ and sensor readings $s(C_i)$ from sea water electrical conductivity are calculated. Analysis of calibration characteristics of conductivity sensors temporal drift between calibrations is conducted.

Keywords: repeated measurements, conductivity sensor, calibration, CTD probe, standard, combined and expanded uncertainty, sensitivity coefficient, standard deviation, temporal drift.

REFERENCES

- Levashov D.E. 2003. Tekhnika ekspeditsionnyh issledovaniy: Instrumental'nye metody i tekhnicheskie sredstva ocenki promyslovo-znachimyh faktorov sredy [Facilities and technique for marine surveys: Instrumental methods and components for estimating the fishing-significant characteristics of water medium]. M.: Izd-vo VNIRO. 400 s.
- Pohodun A.I. 2006. Eksperimental'nye metody issledovaniy. Pogreshnosti i neopredelennosti izmerenij [Experimental research methods. Errors and measurement uncertainties]. Uchebnoe posobie. SPb: SPbGU ITMO. 112 s.
- Ramazin A.N. 2016. Nekotorye nauchno-metodicheskie aspekty metrologicheskogo obespecheniya izmerenij elektroprovodnosti i temperatury morskoy vody s pomoshch'yu STD-zondov [Some scientific and methodological aspects of metrological supply of conductivity and sea water temperature measurements with CTD-probes] // Trudy VNIRO. T. 159. S. 167–182.
- Ramazin A.N., Levashov D.E., 2016. Metodicheskie rekomendatsii po kalibrovke i metrologicheskomu obespecheniyu izmeritelej parametrov vodnoy sredy [Guidelines for calibration and metrological support of measuring instruments for the parameters of the aquatic environment]. M.: Izd-vo VNIRO. 127 s.
- Ramazin A.N. 2017. Raschyot pogreshnosti opredeleniya prakticheskoy solyoniosti po dannym STR-izmerenij [Error calculation of practical salinity determination according to the CTD-date measurements] // Sistemy kontrolya okruzhayushchej sredy. Sevastopol': IPTS. Vyp.9 (29), S.7–18.
- Ramazin A.N. 2018. Ocenka neopredelyonnosti kalibrovki i izmerenij datchikov temperatury CTD-zondov «Sea Bird» [Evaluation of calibration and measurement uncertainty of temperature sensors of CTD-probe «Sea Bird»] // Sistemy kontrolya okruzhayushchej sredy. Sevastopol': IPTS. Vyp.14 (34), S.33–42.
- Ramazin A.N. 2021. Ocenka neopredelyonnosti kalibrovki etalonnoy yachejki elektroprovodimosti kalibratora ST01 «Idronaut» «Ustanovki dlya izmereniya specific electrical conductivity morskoy vody VNIRO» [Evaluation of calibration uncertainty reference conductivity cell of calibrator CT01«Idronaut» "Installations for measuring specific electrical conductivity of sea water VNIRO"] // Trudy VNIRO. T. 184. S. 99–111.
- Rekomendatsii po standartizatsii R50.01.097–2014. 2015. Statisticheskie metody. Primery izmerenij pri analize povtoryaemosti i vosproizvodimosti. [ISO/TR 12888:2011. Selected illustrations of gauge repeatability and reproducibility studies (IDT)]. M. Standartinform. 34 s.
- Rukovodstvo po vyrazheniyu neopredelennosti izmereniya. 1999. Perevod s angl. pod nauch. red. prof. Slaeva V.A. SPb.: VNIIM im. D.I. Mendeleeva. 134 s. (Guide to the

- Expression of Uncertainty in Measurement. 1993. First edition. ISO, Switzerland. 101 pp.)
- IOC, SCOR and IAPSO, 2010. The international thermodynamic equation of seawater – 2010: Calculation and use of thermodynamic properties. Intergovernmental Oceanographic Commission, Manuals and Guides 56, UNESCO (English), 196 pp.
- Menn M. Le. 2011. About uncertainties in practical salinity calculations. // Ocean Science. Copernicus, V. 7, pp. 651–659. https://www.researchgate.net/publication/307769547_About_uncertainties_in_practical_salinity_calculations. 20.08.2019.
- Pederson A.M., Gregg M, C. 1979. Development of a Small *In situ* Conductivity Instrument // IEEE J Ocean Engineering. V. OE-04. N 3. pp. 69–75.
- Perkin R.G., and E.L. Lewis, 1980: The practical salinity scale 1978: Fitting the data // IEEE J. Oceanic Engineering. V. OE-5, no. 1. pp. 9–16.
- Saunders, P. M., Mahrt, K.-H., and Williams, R. T. 1991. Standard and Laboratory Calibration, WHP Operations and Methods, Juli, pp. 0–11. https://cchdo.github.io/hdo-assets/documentation/manuals/pdf/91_1/saunders.pdf. 26.09.2019.

TABLE CAPTIONS

Table 1. Combined standard uncertainty (CSU) measurements of the reference cell and its components in the thermostat working area at temperature range $-1.6 \div 30$ °C

Table 2. Values of standard uncertainties of conductivity sensors calibration of CTD-probes SBE19plusV2 No. 6794 and SBE25 No. 0342

Table 3. Values of combined standard uncertainty (CSU) of practical salinity calculated according to TSU of measurements of the reference cell u_{S_2} , sensitivity coefficient $\partial S/\partial C$ and $u_{pSS} = 0.0015$ for the range of values $31 \leq S \leq 39$; -2 °C $\leq T \leq 25$ °C; 27 mS/cm $\leq C \leq 53$ mS/cm and $0 \leq p \leq 10000$ dbar

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1. Calibration scheme for conductivity sensors CTD probes “Sea Bird” sensors. Symbols: ЭКC – Standard resistor model 5685A «Tinsley» (UK); ПМС – Precision Thermometry Bridge F18 «ASL» (UK); СПТС – Standard Platinum Resistance Thermometer model 162CE «Rosemount» (USA); ПК

Fig. 2. Graphs of parameters dependence $\partial f/\partial C$, $s(f_i)$ and $s(C_{3i})$ of calibrated CTD probes SBE19plusV2 No. 6794 sensors and SBE25 No. 0342 sensors from conductivity

Fig. 3. Variability graph: a) – standard deviations of conductivity $s(C_{3i})$ measurements of five models of calibrated CTD-probes «Sea Bird» sensors; b) – standard deviations of conductivity sensors $s(C_{3i})$ and temperature $s(T_{3i})$ SBE19plusV2 and SBE25, from conductivity (temperature)