

Оценка неопределённости калибровки эталонной ячейки электропроводимости калибратора СТ01 «Idronaut» «Установки для измерения УЭП морской воды ВНИРО»

А.Н. Рамазин

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

E-mail: ramazin@vniro.ru

Приведены результаты анализа экспериментальных исследований метрологических характеристик эталонных ячеек, выполненных в процессе калибровки датчиков удельной электропроводимости (УЭП) СТД-зондов в течение 10 лет с 2008 по 2017 гг. с помощью «Установки для измерения УЭП морской воды ВНИРО». Рассмотрены факторы, определяющие неопределённость калибровки эталонной ячейки УЭП. Проведены расчёты суммарной стандартной неопределённости (ССН) калибровки ячейки и стандартных неопределённостей её составляющих. Сделан вывод о том, что расширенная ССН их калибровки в любой точке диапазона $(53 \div 27)$ мСм/см не будет превышать $(2,2 \div 1,0) \cdot 10^{-3}$ мСм/см, что соответствует относительной расширенной ССН калибровки, равной $4 \cdot 10^{-5}$. Дан анализ вклада отдельных составляющих в суммарную неопределённость. Показано, что ССН калибровки ячейки $u_{\Sigma \text{cell}}$ определяется главным образом ССН определения эталонного значения УЭП SSW , обусловленная неопределённостью определения температуры пробы внутри ячейки из-за нестабильности и неоднородности температурного поля вокруг неё $u_{\Sigma C(T)}$. Величина $u_{\Sigma C(T)}$ колеблется от $9,7 \cdot 10^{-4}$ мСм/см до $3,6 \cdot 10^{-4}$ мСм/см при уровне нестабильности морской воды в рабочей зоне термобаке, находящейся в пределах от $(1,1 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$ °С при температуре 25 °С до $(0,53 \pm 0,19) \cdot 10^{-3}$ °С при температуре 1 °С. Показано, что дрейф статической функции преобразования ячеек за 413 суток не превысил $\pm 0,003$ мСм/см.

Ключевые слова: ячейка УЭП, калибровка, стандартная, суммарная и расширенная неопределённость, нестабильность, временной уход.

ВВЕДЕНИЕ

Солёность является одной из характеристик морской воды, определение которой необходимо для расчёта её фундаментальных термодинамических свойств. На современном уровне практическая солёность определяется с использованием алгоритма её расчёта на основе данных измерений относительной электрической проводимости (ОЭП), температуры и избыточного давления [Lewis, Perkin, 1981], получаемых с применением солемеров и CTD-зондов.

Наиболее распространённым эталонным средством измерения, используемым для калибровки датчиков электропроводимости CTD-зондов, являются солемеры Autosal 8400B, Portasal 8410A фирмы «Guildline» (Канада).

Вместе с тем, ряд метрологических служб наряду с солемерами для калибровки датчиков электропроводимости использует прецизионную измерительную аппаратуру с выносной кондук-

тивной эталонной ячейкой. Например, фирмы-производители CTD-зондов «General Oceanics», «Neil Brown Instrument System» (США), «Idronaut» (Италия) и др. используют средства калибровки, состоящие из прецизионного моста сопротивления (ПМС) в комплекте с адаптером CSA-1250, согласующим первичный преобразователь электропроводимости с входом ПМС АТВ-1250 [Левашов, 2003]. Аналогичные функции выполняют калибраторы электропроводимости-температура СТ01 «Idronaut» или СТ-02 «FSI» (США).

Преимуществом солемера является то, что процесс калибровки его ячейки и измерения длятся всего несколько минут. За это время характеристики ячейки и измерительной схемы остаются практически неизменными.

Недостатком калибраторов является необходимость в течение нескольких часов калибровать ячейку в термобаке. За это время уход характеристик измерительного тракта более веро-

ячен. Вместе с тем, они обладают преимуществом непосредственно проводить сравнения показаний ячейки и средства измерения. В то время как при использовании солемера необходимо отобрать пробу воды, привести её температуру к температуре стабилизации ячейки и после измерения провести вычисления электропроводимости отобранной пробы по результатам измерения ОЭП и температуры морской воды в баке [Lewis, Perkin, 1981], при которой проводилось измерение электропроводимости и отбор пробы.

У солемеров ячейка термостатирована, а у калибраторов она термостабилизируется в калибруемом объёме морской воды. Эта принципиальная конструктивная особенность обуславливает способ их использования для калибровки датчиков удельной электропроводимости (УЭП) CTD-зондов, позволяющих осуществлять калибровку в искусственной морской воде или растворах её солей методом сличения показаний эталонной ячейки и датчика. Это обстоятельство особенно важно для метрологических служб, находящихся вдали от североатлантических вод, ионный состав которых является стандартным [IOC, SCOR and IAPSO, 2010].

Целью настоящего исследования являлось анализ и оценка всей совокупности факторов, влияющих на неопределённость калибровки эта-

лонной ячейки СТ01 «Idronaut», входящий в состав комплекса метрологического оборудования «Установки для измерения УЭП морской воды ВНИРО» (свидетельство об утверждении типа средства измерений RU.E.31.001.A № 42535).

Оборудование. В течение 10 лет с 2008 по 2017 гг. Метрологической службой измерителей параметров морской воды ВНИРО (МС ВНИРО) были проведены экспериментальные исследования метрологических характеристик эталонных кондуктометрических ячеек, выполняемых в процессе калибровки датчиков удельной электропроводимости различных CTD-зондов. Эти исследования были выполнены с использованием прецизионного калибровочного оборудования [Рамазин, Левашов, 2016; Рамазин, 2016], представленного на рис. 1 а.

В качестве чувствительного элемента датчиков электропроводимости калибратора (стандарта электропроводимость-температура) СТ01 «Idronaut» (Италия) применяется семиэлектродная кондуктивная ячейка [Stueben D. et al., 1994]. Центральные кольцевые электроды как бы «удвоенной» ячейки запитываются переменным током, текущим к обоим наиболее удалённым кольцевым электродам. Две смежных пары кольцевых электродов считывают относительное падение напряжения, пропорционально измерен-

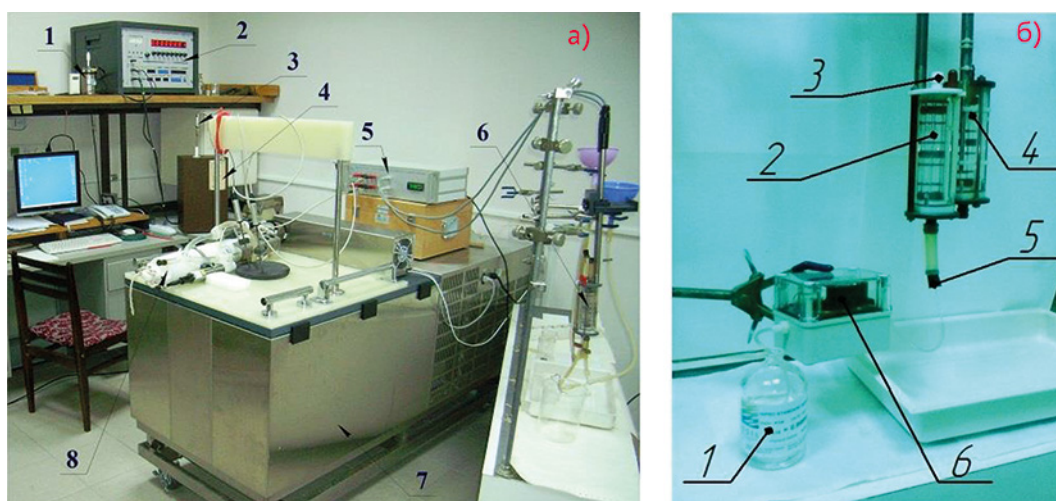


Рис. 1. а) Средства калибровки CTD-зондов: Условные обозначения: 1 – эталонная катушка сопротивлений модель 5685A «Tinsley» (UK); 2 – прецизионный мост сопротивлений модели F-18 «ASL» (UK); 3 – СПТС модели 162CE «Rosemount» (USA); 4 – термостат с ячейкой точки плавления галлия модели 17041, 17042 «Yellow Springs Instrument» (USA); 5 – стандарт электропроводимость-температура модели СТ01 «Idronaut» (ITA); 6 – эталонные ячейки электропроводимости; 7 – 216 л термобак модели 7051A «Hart Scientific» (USA); 8 – CTD-зонд SBE19plus перед калибровкой.

б) Заполнение эталонной ячейки стандартной морской водой. 1 – стандартная морская вода SSW; 2,4 – эталонные ячейки УЭП калибратора СТ01; 3 – крышка эталонной ячейки УЭП; 5 – трубопровод; 6 – помпа «OSIL»

ной УЭП воды. Наиболее удалённая пара кольцевых электродов экранирует измерительную ячейку от любых внешних электрических помех.

Кольцевые платиновые электроды, вплавленные внутри трубки из кварцевого стекла с внутренним диаметром 0,8 см. Сама ячейка, длина которой равна 4,5 см, размещена внутри цилиндрического пластикового кожуха.

Нами была проведена некоторая модернизация ячеек. Для этого, для каждой ячейки были изготовлены по 2 крышки (рис. 1 б), обеспечивающие возможность промывки и заполнения ячеек стандартной морской водой – IAPSO Standard Seawater (SSW).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Ячейки после предварительной многократной тщательной промывки заполнялись SSW. Момент заполнения ячейки SSW представлен на рис. 1 б.

Калибровка ячеек осуществлялась в термобаке модели 7051A «Hart Scientific», в котором размещались одна или две ячейки, заполненные SSW вместе со стандартным платиновым термометром сопротивлений (СПТС), располагающемся от них в непосредственной близости. Калибровка проводилась по двум, трём, реже пяти стабилизированным точкам многоразовых измерений в диапазоне изменения температуры от 30 (25)°C до –1,6 (+0,8) °C.

Статическая функция преобразования (СФП) или общее уравнение калибровки СТ01 имеет вид:

$$C(35, T_{68}, 0) = A + B \cdot N, \quad (1)$$

где A и B калибровочные коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов по результатам обработки серий измерений: N – кодовые (не преобразованные) показания ячейки образцовых значений УЭП SSW $C(35, T_{68}, 0)$, калибратора СТ01; T_{68} – значения температуры по Международной практической температурной шкале 1968 г (МПТШ-68) пробы SSW в стабилизированных точках калибровки.

Эталонные значения УЭП рассчитывались по данным измерения СПТС и значению относительной электропроводности K_{15} , указанной на этикетке пузырька со стандартной морской водой с использованием уравнения зависимости относительной электропроводности SSW r_T от температуры T_{68} с помощью программы «Sea Water Calculator»:

$$r_T = \frac{C(35, T_{68}, 0)}{C(35, 15, 0)} = c_0 + c_1 T_{68} + c_2 T_{68}^2 + c_3 T_{68}^3 + c_4 T_{68}^4, \quad (2)$$

где $c_0 = 0,6766097$; $c_1 = 2,00564 \times 10^{-2}$;
 $c_2 = 1,104259 \times 10^{-4}$; $c_3 = -6,9698 \times 10^{-7}$;
 $c_4 = 1,0031 \times 10^{-9}$

Суммарная стандартная неопределённость измерения температуры СПТС в рабочем объёме термостата $u_{\Sigma 0}$ для различных значений температуры T_{90} представлена в табл. 1 [Рамазин, 2018].

Температура T_{68} определялась из уравнения:

$$T_{68} = 1,00024 \cdot \bar{T}_{90}, \quad (3)$$

где \bar{T}_{90} – среднее значение преобразованных показаний СПТС R_i в температуру Международной температурной шкалы 1990 (МТШ-90) [Mangum, Furukawa, 1990; Рамазин, Левашов, 2016]:

$$\bar{T}_{90} = f\left(\sum_{i=1}^n \frac{R_i}{n}\right). \quad (4)$$

Необходимо отметить, что алгоритм расчёта практической солёности по данным CTD-измерений разработан для относительных измерений электропроводности $S = f(R)$.

Измеряемая CTD-зондами или солемерами относительная электропроводность (ОЭП) R , равна отношению УЭП пробы морской воды $C(S, T, p)$ солёностью S , находящейся под воздействием температуры T_{68} и давления p , к УЭП стандартной морской воды $C(35, 15, 0)$, солёностью 35 при температуре 15 °C и атмосферном давлении [Lewis, Perkin, 1981]:

$$R = \frac{C(S, T_{68}, p)}{C(35, 15, 0)} = \frac{C(S, T_{68}, p)}{C(S, T_{68}, 0)} \cdot \frac{C(S, T_{68}, 0)}{C(35, T_{68}, 0)} \times \frac{C(35, T_{68}, 0)}{C(35, 15, 0)} = R_p \cdot R_T \cdot r_T. \quad (5)$$

При измерениях на солемерах при давлении $p=0$ значение $R_p=1$, а уравнение (5) принимает вид:

$$R = \frac{C(S, T_{68}, 0)}{C(35, 15, 0)} = R_T \cdot r_T. \quad (6)$$

Для удобства восприятия измерительной информации в практической океанографии на стадии калибровки и предварительных измерений используется «условный» переход от ОЭП к УЭП, основанный на умножении R на величину $C(35, 15, 0)$ – уравнения (5 и 6), значение которой до настоящего времени однозначно не определено. Например, по результатам анализа работы

[Yerofeyev et al., 1977], значения прямых измерений значения УЭП стандартной морской воды, выполненных до 1975 г. колеблется в диапазоне от 42,698 до 42,929 мСм/см. Более поздние многочисленные работы позволили несколько сузить разброс значений $C(35,15,0)$, но так и не определили однозначно её значение.

Не случайно, расширенная относительная неопределённость национальных государственных стандартов [Brinkmann et al., 2003] не превышает 0,02 %, что для прямых измерений $C(35,15,0)$ соответствует расширенной стандартной неопределённости, равной 0,0086 мСм/см. Практически к аналогичному значению расхождений 42,9021±0,0093 мСм/см приходим при сравнении прямых измерений $C(35,15,0)$, выполненных в работах [Poisson, 1975; Culkin, Smith, 1980].

Желание с максимальной точностью определить значение УЭП $C(35,15,0)$ связано со стремлением метрологического сообщества связать определение практической солёности и её основного стандарта с международной системой измерения (СИ) [Seitz, Spitzer, 2002].

Для перехода от ОЭП к УЭП морской воды принимаем значение $C(35,15,0)=42,914$ мСм/см, рекомендованное производителем SSW и используемое фирмой «Sea Bird». Важно заметить, что именно это значение $C(35,15,0)$ необходимо использовать в программном обеспечении STD-зонда при использовании алгоритма расчёта практической солёности для обратного перехода от УЭП к ОЭП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Факторы неопределённости. Измерительная система калибратора СТ01 и эталонная ячейка электропроводимости, заполненная SSW с ОЭП K15 при температуре T_{68} измеряет УЭП $C(35, T_{68}, 0)$ э как:

$$C(35, T_{68}, 0)_э = G(T) \cdot k_{cell}(T) = K_{15} \cdot r_T \cdot C(35, 15, 0), \quad (7)$$

где $G(T)$ – электропроводимость, величина, обратная сопротивлению измерительной системы СТ01 эквивалентного сопротивлению столба воды между электродами ячейки; $k_{cell}(T)$ – постоянная ячейки.

Для расчёта неопределённости результата калибровки в каждой точке использовали суммарную стандартную неопределённость оценки.

Суммарная стандартная неопределённость (ССН) результата калибровки эталонной ячейки

$u_{\Sigma Cell}$ складывается из следующих неопределённостей:

$$u_{\Sigma Cell} = \sqrt{(u_{уэп SSW})^2 + (u_{\Sigma C(T)})^2 + (u_{\Sigma CT01})^2}, \quad (8)$$

где $u_{уэп SSW}$ – ССН значения УЭП SSW; $u_{\Sigma C(T)}$ – ССН эталонного значения УЭП SSW, обусловленная неопределённостью определения температуры пробы внутри ячейки из-за нестабильности и неоднородности температурного поля вокруг неё; $u_{\Sigma CT01}$ – ССН измерительной системы СТ01;

ССН значения УЭП SSW может быть представлена в виде:

$$u_{уэп SSW} = u_{ОЭП SSW} \times C(35, T_{68}, 0), \quad (9)$$

где $u_{ОЭП SSW}$ – ССН неопределённость значения ОЭП SSW, равная:

$$u_{ОЭП SSW} = \sqrt{(u_{K15})^2 + (\delta r_T)^2}, \quad (10)$$

где u_{K15} – стандартная неопределённость (СН) значения ОЭП K15 SSW, расширенная стандартная неопределённость которой U_{K15} равна $1 \cdot 10^{-5}$ при ширине охвата $K=2$ [Bacon, 2007]. u_{K15} равна:

$$u_{K15} = \frac{U_{K15}}{2} = 5 \cdot 10^{-6}, \quad (11)$$

δr_T – относительная СН аппроксимации экспериментальных данных зависимости ОЭП SSW r_T от температуры T_{68} (2), равная $8,2 \cdot 10^{-6}$ [Perkin, Lewis, 1980]. Тогда:

$$u_{ОЭП SSW} = \sqrt{(u_{K15})^2 + (\delta r_T)^2} = 9,6 \cdot 10^{-6}. \quad (12)$$

Подставляя значения T_{68} в уравнение (2), а затем полученные значения $C(35, T_{68}, 0)$ в уравнение (9), получим значения $u_{уэп SSW}$. Результаты вычислений размещены в табл. 1, из которой видно, что СН $u_{уэп SSW}$ при 15 °С будет равна $4,1 \cdot 10^{-4}$ мСм/см, и изменяться от $2,7 \cdot 10^{-4}$ мСм/см до $5,6 \cdot 10^{-4}$ мСм/см при изменении температуры от –1,6 °С до 30 °С, соответственно.

ССН измерения УЭП $u_{\Sigma C(T)}$, обусловленная неоднородностью поля температуры, нестабильностью его поддержания и, как следствие неопределённостью определения среднего значения температуры T_{68} внутри калибруемой ячейки $u_{\Sigma C(T)}$ может быть представлена в виде:

$$u_{\Sigma C(T)} = \frac{\partial C(35, T, 0)}{\partial T} \cdot u_{\bar{T}}, \quad (13)$$

где

$$u_{\bar{T}} = \sqrt{(u_{\Sigma O})^2 + (u_{\Sigma T})^2}; \quad (14)$$

$u_{\Sigma O}$ – ССН измерения температуры СПТС в рабочем объёме термостата $u_{\Sigma O} = (1,2 \div 1,6) \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}$ представлена в табл. 1 [Рамазин, 2018]; $u_{\Sigma T}$ – ССН неоднородного u_{T1} и нестабильного u_{T2} температурного поля в рабочей зоне калибровки термостата, оцениваемая по типу В:

$$u_{\Sigma T} = \sqrt{(u_{T1})^2 + (u_{T2})^2}. \quad (15)$$

Калибруемая ячейка СТ01 располагалась в непосредственной близости от СПТС. Неравномерность температурного поля u_{T1} и нестабильность температуры в рабочей зоне термостата u_{T2} лежат в пределах верхней границы \bar{b}_+ и нижней \bar{b}_- . Таким образом, считая, что неравномерность температурного поля в рабочем объёме термостата носит равновероятный характер u_{T1} и u_{T2} , находим из выражения:

$$u_{T1} = u_{T2} = \frac{\bar{b}_+ - \bar{b}_-}{2 \cdot \sqrt{3}}. \quad (16)$$

Были обработаны данные неоднородности температурного поля и нестабильности поддержания температуры в рабочей зоне термостата в процессе калибровке ячеек СТ01, наблюдае-

мые в течение 10 лет. Усреднённые данные значений $\pm \bar{b}$ отклонений температуры от среднего значения \bar{T}_{90} для различных точек калибровки помещены в табл. 1. Они лишь при высоких температурах 25–30 $^{\circ}\text{C}$ несколько превышали $\pm 0,001 \text{ }^{\circ}\text{C}$, в то время как при более низких температурах едва достигали $\pm 0,0005 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рис. 2 представлена диаграмма, показывающая уровень нестабильности температуры воды в термобакке при калибровке эталонных ячеек СТ01, выполненных за период 2008–2017 гг.

При обработке многолетних данных было установлено, что \bar{T}_{90} практически равнялась значению медианы. Модуль разности этих величин не превышал $(0,2 \div 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}$ при колебании усреднённого значения \bar{b} от $11,3 \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}$ при $T_{90}=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ до $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}$ при $T_{90}=1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, что свидетельствует о хорошей степени приближения исследуемого процесса колебаний верхней границы к нормальному закону с симметричным распределением.

В табл. 1 приведены значения стандартных неопределённостей $s(\bar{b})$, характеризующие степень отклонений отдельных результатов кали-

Таблица 1. ССН калибровки эталонной ячейки и её составляющих в рабочей зоне термостата в температурном диапазоне $-1,6 \div 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Температура воды в баке, $^{\circ}\text{C}$	30	25	20	15	10	5	1	-1,6
$u_{\Sigma O} \cdot 10^{-4}, ^{\circ}\text{C}$	1,6	1,6	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,3
$\pm \bar{b} \cdot 10^{-4}, ^{\circ}\text{C}$	10,3	11,3	9,3	8,3	6	4,5	5,3	6
$s(\bar{b}) \cdot 10^{-4}, ^{\circ}\text{C}$	1,5	1,7	–	1,7	–	1,7	1,9	–
$(u_{T1} = u_{T2}) \cdot 10^{-4}, ^{\circ}\text{C}$	6,0	6,5	5,3	4,8	3,5	2,6	3,0	3,5
$u_{\Sigma T} \cdot 10^{-4}, ^{\circ}\text{C}$	8,4	9,2	7,6	6,8	4,9	3,7	4,3	4,9
УЭП, мСм/см	58	53	48	43	38	33	29	27
$\partial C(35, T_0) / \partial T, ^{\circ}\text{C} / \text{мСм} \cdot \text{см}^{-1}$	1,07	1,04	1,02	0,98	0,95	0,906	0,87	0,85
$u_{\Sigma G(T)} \cdot 10^{-4}, \text{мСм/см}$	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
$u_{G(T)} \cdot 10^{-4}, \text{мСм/см}$	–	1,4	1,4	1,5	1,5	1,6	1,6	1,6
$u_{\Sigma \text{CT}01} = \sqrt{(u_{\Sigma G(T)})^2 + (u_{G(T)})^2 + (u_{C, K_{\text{cell}}})^2}$								
$u_{\Sigma \text{CT}01} \cdot 10^{-4}, \text{мСм/см}$	–	1,5	1,5	1,6	1,6	1,7	1,7	1,7
$u_{\Sigma \text{SW}} \cdot 10^{-4}, \text{мСм/см}$	5,6	5,1	4,6	4,1	3,7	3,2	2,9	2,7
$u_{\Sigma C(T)} \cdot 10^{-4}, \text{мСм/см}$	9,1	9,7	7,9	6,8	4,8	3,6	3,9	4,3
$u_{\Sigma \text{cell}} = \sqrt{(u_{\Sigma \text{SW}})^2 + (u_{\Sigma C})^2 + (u_{\Sigma \text{CT}01})^2}$								
$u_{\Sigma \text{cell}} \cdot 10^{-4}, \text{мСм/см}$	–	11,1	9,3	8,1	6,3	5,1	5,2	5,4
$U_{\Sigma \text{cell}} \cdot 10^{-3}, \text{мСм/см}$	–	2,1	1,9	1,6	1,3	1,0	1,0	1,1
$U_{RT} \cdot 10^{-5}$	–	4,1	3,9	3,8	3,3	3,0	3,5	3,9

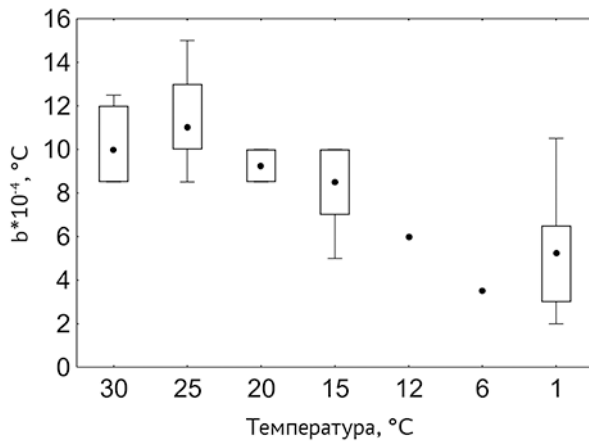


Рис. 2. Диаграмма значений нестабильности температуры воды в термобаке при калибровке эталонных ячеек СТ01, выполненных за период 2008–2017 гг. Условные обозначения: I – диапазон значений отклонений верхней границы стабилизированной температуры в термобаке от среднего значения T_{90} ; □ – диапазон значений отклонений верхней границы стабилизированной температуры в термобаке от медианы (68,27%).

бровок от усреднённых значений \bar{b} . Эти отклонения лежат в пределах $\pm 1,5 \cdot 10^{-4}$ °C при $T=30$ °C и $\pm 1,9 \cdot 10^{-4}$ °C при $T=1$ °C.

Коэффициент чувствительности измерения УЭП SSW находим из выражения:

$$\frac{\partial C(35, T, 0)}{\partial T} = (c_1 + 2c_2 \cdot T_{68} + 3c_3 \cdot T_{68}^2 + 4c_4 \cdot T_{68}^3) \cdot C(35, 15, 0). \quad (17)$$

По полученным значениям u_{SO} , u_{T1} , u_{T2} , u_{ST} , u_T и коэффициента чувствительности по уравнениям (13–16) рассчитываем значения $u_{SC(T)}$ – ССН вычисления эталонных значений УЭП SSW внутри калибруемой ячейки по определённому

среднему значению температуры T_{68} . Результаты всех вычислений представлены в табл. 1.

Кроме того, для анализа временной стабильности и экспериментального определения ССН $u_{SC(T)}$ ячеек проводилось сравнение их показаний, сдвинутых на 24 часа следующим образом: при калибровке первого зонда для каждой из 7 стабилизированных точек получали значение расхождений Δ_1 показаний ячеек С2 и С1. А при калибровке второго зонда, сдвинутой по времени ещё на 24 часа, расхождений их показаний Δ_2 (рис. 4в). При этом предполагалось, что другие составляющие суммарной неопределённости калибровки ячеек приблизительно равны между собой, а разница $\Delta_1 - \Delta_2$ будет в значительной степени характеризовать ССН $u_{SC(T)}$. В табл. 2 представлены данные измерений и последующего анализа.

Как видно из табл. 2 большинство значений $\Delta_1 - \Delta_2$ эталонных ячеек С2 и С1, сдвинутых по времени на 24 ч и 48 ч лежит внутри интервала значений, определённых расчётной величиной ССН $u_{SC(T)}$.

Результат влияния фактора. Как видно из табл. 1 ССН эталонного значения УЭП SSW $u_{SC(T)}$ снижается в 2,5 раза с $(9,7 \div 9,1) \cdot 10^{-4}$ мСм/см при 25 °C и 30 °C до $(3,9 \div 3,6) \cdot 10^{-4}$ мСм/см при 5 °C и 1 °C. При этом основной вклад вносит ССН u_T , обусловленная, главным образом, нестабильностью и неоднородностью поля температуры вокруг эталонной ячейки.

Необходимо отметить, что уровень стабилизации температуры в рабочей зоне, где располагается эталонная ячейка, влияет на уровень стабилизации температуры и УЭП SSW внутри ячейки.

Таблица 2. Значения разности показаний $\Delta_1 - \Delta_2$ эталонных ячеек С2 и С1, сдвинутых по времени на 24 ч и 48 ч

Даты	УЭП, мСм/см						
	53	48	43	38	33	29	27
	$(\Delta_1 - \Delta_2) \cdot 10^{-4}$ мСм/см						
22.09.2016	-6,9	3,7	5,8	2,1	-2,1	0,0	-2,6
09–10.11.2016	10,5	8,0	8,6	5,5	4,0	5,0	3,0
23–24.11.2016	3,0	1,0	-2,0	0,0	2,5	3,0	-2,0
21–22.06.2017	10,5	2,5	-0,5	1,5	0,5	4,0	0,5
05–06.07.2017	5,0	3,0	4,0	5,0	3,0	3,5	-1,0
19–20.07.2017	9,0	5,5	4,5	7,0	3,0	3,5	0,5
25–26.10.2017	11,0	7,5	0,5	4,0	5,5	5,0	1,5
$s(\Delta_1 - \Delta_2)$	6,5	2,6	3,8	2,5	2,5	1,7	2,0
$u_{SC(T)} \cdot 10^{-4}$, мСм/см	9,1	9,7	7,9	6,8	4,8	3,6	3,9

ки. Анализ результатов измерения колебаний температуры СПТС и УЭП ячейки показал, что коэффициент температурного демпфирования $K_{\text{ТД}}$, равный отношению уровня нестабильности температуры b_T в рабочей зоне термобака к уровню колебаний температуры внутри ячейки b_C лежит в пределах $4 \div 5$.

ССН измерительной схемы СТ01 $u_{\Sigma \text{СТ01}}$ определяем из выражения:

$$u_{\Sigma \text{СТ01}} = \sqrt{(u_{\Sigma G(T)})^2 + (u_{G(\tau)})^2 + (u_{C, K_{\text{cell}}})^2}, \quad (18)$$

где $u_{\Sigma G(T)}$ – ССН схемы измерения УЭП $G(T)$ калибратора СТ01, $u_{G(\tau)}$ – СН временной дрейф СФП измерительной схемы СТ01; $u_{K_{\text{cell}}}$ – СН измерения УЭП за счёт неопределённости постоянной эталонной ячейки K_{cell} .

$u_{\Sigma G(T)}$ находим из выражения:

$$u_{\Sigma G(T)} = \sqrt{(u_{GA(T)})^2 + (u_{GB})^2}, \quad (19)$$

где $u_{GA(T)}$ – СН типа А измерительной схемы УЭП СТ01; u_{GB} – СН типа В измерительной схемы УЭП СТ01;

$$u_{GA} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \cdot \sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ мСм/см}, \quad (20)$$

где n – число наблюдений кода УЭП СТ01; $n \geq 60$; N_i – i -й результат наблюдения кода УЭП пробы SSW в эталонной ячейке измерительной схемой СТ01 в процессе калибровки; \bar{N} – среднее значение кода УЭП из n наблюдений; $\partial N / \partial C = 1,004$ ед.кода/мСм·см⁻¹ – коэффициент чувствительности измерительной схемы СТ01 при измерении УЭП.

Оценка СН ячейки по типу В u_{GB} обусловлена дискретностью ΔN показаний СТ01

$$\begin{aligned} u_{GB} &= \frac{\Delta N}{\partial N / \partial C \cdot \sqrt{3}} = \frac{1 \cdot 10^{-4}}{1,004 \cdot \sqrt{3}} = \\ &= 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ мСм/см}, \end{aligned} \quad (21)$$

Подставляя вычисленные значения $u_{GA(T)}$ и u_{GB} в выражение (19) получим значения ССН $u_{\Sigma G(T)}$ которые помещены в табл. 1.

Результат влияния фактора. Влияние фактора незначительно и значениями СН $u_{GA(T)}$ и u_{GB} можно пренебречь.

Временная стабильность эталонных ячеек.

Для ответа на вопрос, как долго эталонные ячейки сохраняют свои метрологические характеристики,

выражающиеся в изменении калибровочных коэффициентов СФП и определении значения СН $u_{G(\tau)}$ была проведена серия экспериментов.

В 2012 году эталонная ячейка С2 калибровалась с периодичностью 1 раз в $1 \div 2$ недели. На рис. 3 представлены графики временной изменчивости СФП ячейки С2 в период с 25 января по 28 марта 2012 г., полученные по данным её калибровки по SSW серии P153, $S = 34,992$. Все сравнения делались по отношению к усреднённым коэффициентам СФП за этот промежуток времени.

Для каждой новой калибровки график временной изменчивости СФП имеет следующий вид:

$$\Delta C2 = [(\bar{A} - A_i) + (\bar{B} - B_i) \cdot N] \left(\frac{\partial C}{\partial N} \right), \quad (22)$$

где A и B – средние значения калибровочных коэффициентов A_i и B_i i -калибровок; а $\partial C / \partial N = 0,996$ мСм·см⁻¹/ед. кода.

Как видно из результатов проведённого исследования (рис. 3 а, б) уход СФП за 2 месяца (62 дня) находится в пределах $\pm(0,0015 \div 0,0023)$ мСм/см.

Суточный уход калибровочных коэффициентов определялся из выражения:

$$\Delta \bar{C} = \frac{\Delta C}{\tau}, \quad (23)$$

где $\Delta C = C_i - C_{i+1}$; τ – количество суток между двумя ближайшими калибровками ячейки i и $i+1$.

А СН дрейфа калибровочных коэффициентов оцениваем по типу В равна

$$u_{G(\tau)} = \frac{\Delta C_{\text{max}}}{\sqrt{3}}. \quad (24)$$

Результаты расчётов представлены в табл. 3. Средний суточный дрейф СФП измерительной схемы СТ01, выраженный в изменчивости калибровочных коэффициентов, составил от $0,9 \cdot 10^{-4}$ мСм/см при 53 мСм/см до $1,6 \cdot 10^{-4}$ мСм/см при 27 мСм/см.

В 2016–17 гг. в течение 413 дней с 22 сентября 2016 г. по 26 ноября 2017 г. проводились наблюдения за изменчивостью ряда метрологических характеристик измерительной схемы СТ01. В процесс этих наблюдений были получены данные для определения временной стабильности СФП $u_{G(\tau)}$. Для этого осуществлялось сравнение коэффициентов СФП каждой новой калибровки по отношению к коэффициентам предыдущей.

При анализе были исключены данные, дающие заниженные результаты, когда срок между

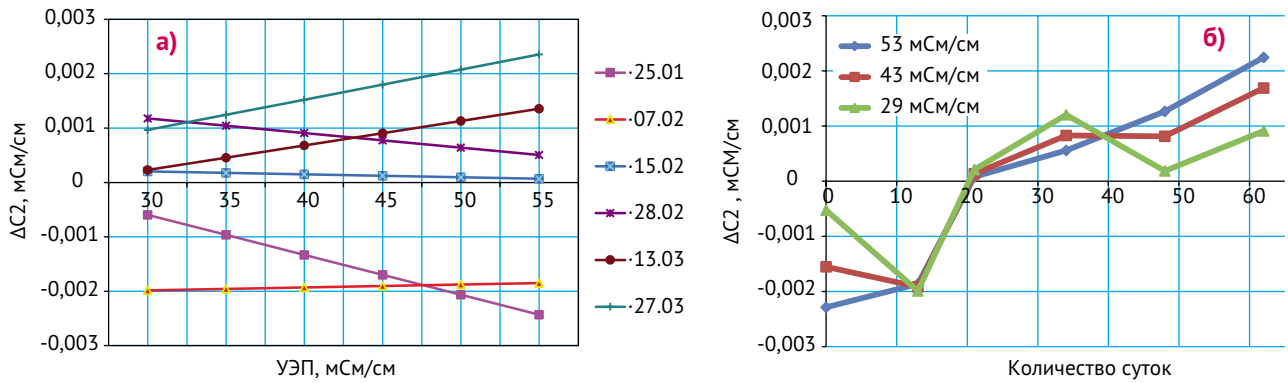


Рис. 3. График временной изменчивости СФП эталонных ячейки C2 за период с 25 января по 28 марта 2012 г.

Таблица 3. Значения суточного дрейфа показаний эталонной ячейки C2

Количество суток, t	УЭП, мСм/см						
	27	29	33	38	43	48	53
Значения суточного ухода ячейки C2 – ΔC , мСм/см							
За период с 25 января по 28 марта 2012г							
13	1,2E-04	1,1E-04	8,9E-05	5,8E-05	2,8E-05	-2,3E-06	-3,3E-05
	-2,8E-04	-2,7E-04	-2,7E-04	-2,6E-04	-2,6E-04	-2,5E-04	-2,4E-04
8	$u_{G(t)} = \frac{\Delta C_{max}}{\sqrt{3}}$, мСм/см						
	1,6E-04	1,6E-04	1,6E-04	1,5E-04	1,5E-04	1,4E-04	1,4E-04
13	-8,0E-05	-7,7E-05	-7,0E-05	-6,2E-05	-5,3E-05	-4,5E-05	-3,7E-05
14	8,3E-05	7,3E-05	5,2E-05	2,7E-05	9,1E-07	-2,5E-05	-5,0E-05
14	-5,0E-05	-5,2E-05	-5,5E-05	-5,9E-05	-6,2E-05	-6,6E-05	-7,0E-05
$\Delta \bar{C}$	1,6E-04	1,5E-04	1,4E-04	1,3E-04	1,1E-04	9,9E-05	8,9E-05
За период с 22 сентября 2016 г. по 9 ноября 2017г							
14	6,8E-05	7,4E-05	8,6E-05	1,0E-04	1,2E-04	1,3E-04	1,5E-04
14	-8,3E-05	-8,9E-05	-1,0E-04	-1,1E-04	-1,3E-04	-1,4E-04	-1,6E-04
14	-1,0E-04	-9,9E-05	-8,9E-05	-7,5E-05	-6,2E-05	-4,9E-05	-3,6E-05
15	5,2E-05	5,3E-05	5,5E-05	5,8E-05	6,1E-05	6,3E-05	6,6E-05
$\Delta \bar{C}$	8,9E-05	9,1E-05	9,6E-05	1,0E-04	1,1E-04	1,2E-04	1,3E-04
Средние значения суточного ухода ячейки C2 – $\Delta \bar{C}$, мСм/см (за оба периода)							
$\Delta \bar{C}$	1,3E-04	1,2E-04	1,2E-04	1,1E-04	1,1E-04	1,1E-04	1,1E-04

двумя ближайшими калибровками превышал 15 суток.

Результаты расчётов представлены в табл. 3. Средний суточный дрейф СФП измерительной схемы СТ01, выраженный в изменчивости калибровочных коэффициентов, составил от $0,9 \cdot 10^{-4}$ мСм/см при 27 мСм/см до $1,3 \cdot 10^{-4}$ мСм/см при 53 мСм/см.

Кроме того, в процессе этого эксперимента проводилось сравнение показаний двух эталонных ячеек и анализ их стабильности. В начале

22.09.2016 г. была выполнена одновременная калибровка двух ячеек C1 и C2 по SSW. Затем, непосредственно перед каждой калибровкой датчиков зондов на протяжении всего срока испытаний осуществлялась калибровка только ячейки C2. В процессе калибровки датчиков сначала одного, а затем второго зонда, по времени сдвинутым на 24 ч и 48 ч, проводилось сравнение показаний ячейки C2 с некалиброванной – C1 (рис. 4 в, г).

На рис. 4 а, б представлены графики временной изменчивости СФП ячейки C2 за 413 дней. На

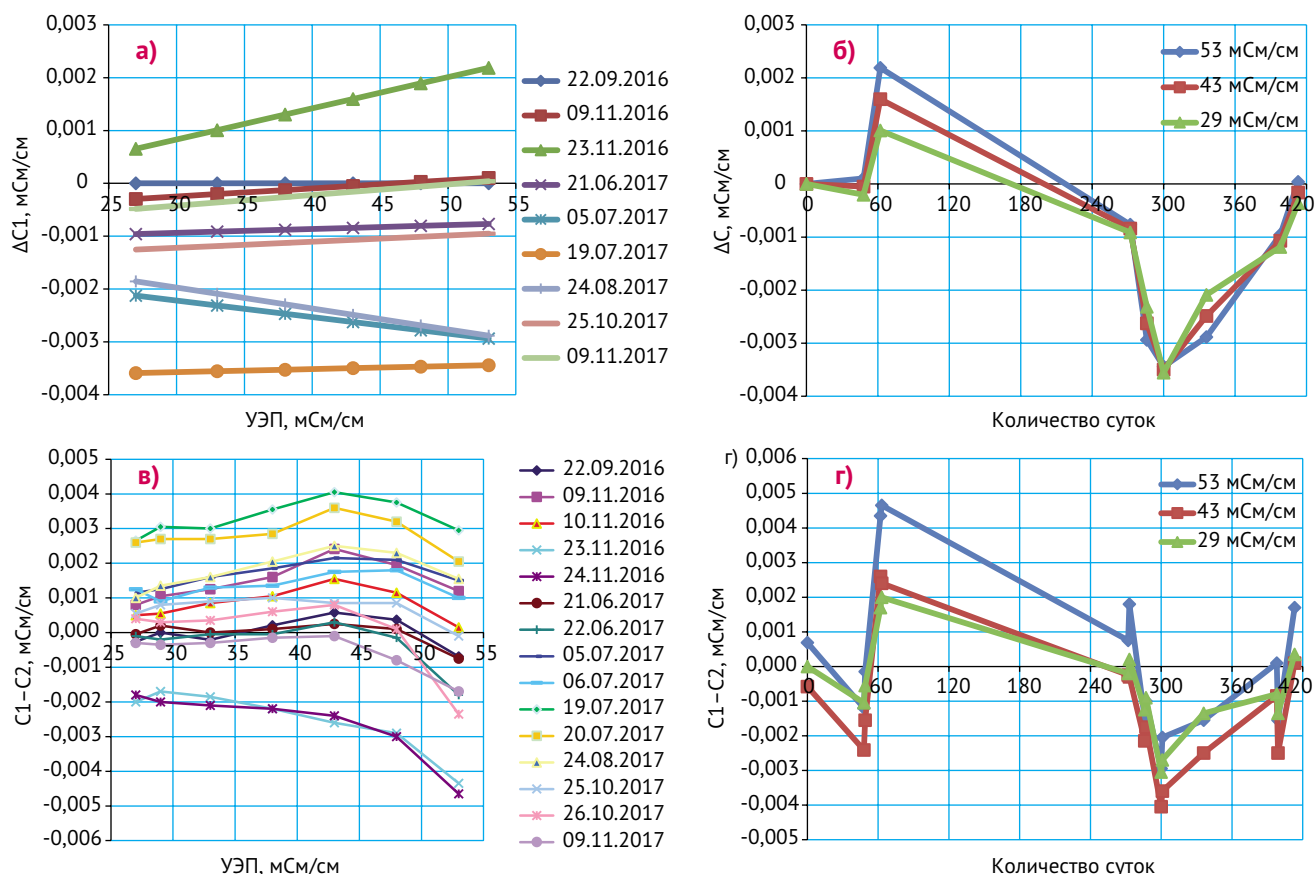


Рис. 4. График временной изменчивости СФП эталонной ячейки C2 и C1 за период с 22 сентября 2016 г. по 9 ноября 2017 г.

а) и б) – стабильность калибруемой каждый раз ячейки C2;
в) и г) – стабильность некалиброванной ячейки C1 относительно ячейки C2

рисунке 4 в, г представлены графики временной изменчивости СФП некалиброванной ячейки C1.

Результат влияния фактора – суточный уход. Анализ всей совокупности данных за два периода исследований даёт СН дрейфа калибровочных коэффициентов измерительной схемы СТ01 $u_{G(t)}$ не превышает $(1,4 \div 1,6) \cdot 10^{-4}$ мСм/см. Максимальные значения временного ухода показаний ячейки наблюдались на уровне $(2,4 \div 2,8) \cdot 10^{-4}$ мСм/см (табл. 3), когда межкалибровочный интервал составлял 8 суток.

–временная стабильность. Как видно из графиков (рис. 4 а, б) уход СФП ячейки C2 более чем за 1 год не превысил $\pm 0,003$ мСм/см и может иметь как положительную, так и отрицательную величину.

Дрейф не калиброванной ячейки C1 (рис. 4 в, г) лежит в диапазоне, не превышающем $\pm 0,004$ мСм/см. При этом график временной изменчивости СФП ячейки C1 по отношению к калиброванной ячейке C2 практически полностью повторяет очертания аналогичного графика для C2 (рис. 4 б, г).

СН постоянной эталонной ячейки СТ01 $u_{C, K_{Cell}}$ в основном определяется влиянием температуры на кварцевую трубку кондуктометрической ячейки. Для неё влияние температуры T на постоянную ячейки определяется как [Shreiner, Pratt, 2004]:

$$\left(\frac{\partial K_{Cell}}{\partial T} \right) \cdot \frac{1}{K_{Cell}} \approx \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right) \cdot \frac{1}{l} - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right) \cdot \frac{1}{s} = \alpha_{KB} - 2\alpha_{KB} = -\alpha_{KB}, \quad (25)$$

где l – длина ячейки 4,5 см; s – площадь ячейки 0,5024 см²; $K_{cell} = 8,957$ см⁻¹; $\alpha_{KB} = 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ – коэффициент теплового расширения кварцевого стекла трубки ячейки.

Относительная СН постоянной ячейки будет равна:

$$\frac{u_{K_{cell}}}{K_{cell}} = -\alpha_{KB} \cdot u_T, \quad (26)$$

где u_T – СН изменения температуры SSW снаружи ячейки не превышает $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$.

Результат влияния фактора. Относительная СН изменения постоянной ячейки, связанная

с неопределённостью u_T , будет равна $6,6 \cdot 10^{-10}$ и в расчётах ССН ею можно пренебречь.

Таким образом, ССН калибровки эталонной ячейки, рассчитанная на основе полученных усреднённых данных (табл. 1), находится в пределах $(1,1 \div 0,5) \cdot 10^{-3}$ мСм/см при изменении УЭП от 53 мСм/см до 27 мСм/см.

Расширенная ССН для уровня доверия 0,95 равна:

$$U_{\Sigma_{Cell}} = K \cdot u_{\Sigma_{Cell}}, \quad (27)$$

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 ∞ .

Таким образом, расширенная ССН калибровки эталонных ячеек в любой точке диапазона $(53 \div 27)$ мСм/см не будет превышать:

$$\begin{aligned} U_{\Sigma_{Cell}} &= K \cdot u_{\Sigma_{Cell}} = 1,96(1,11 \div 0,51) \cdot 10^{-3} = \\ &= (2,2 \div 1,0) \cdot 10^{-3} \text{ мСм/см.} \end{aligned} \quad (28)$$

А относительная расширенная ССН калибровки эталонных ячеек не превысит величины, равной $(3,5 \div 4,2) \cdot 10^{-5}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный анализ усреднённых экспериментальных данных калибровок эталонных ячеек калибратора СТ01 Установки для измерения УЭП морской воды ВНИРО (рис. 1), позволяет сделать вывод о том, что, расширенная ССН их калибровки в любой точке диапазона $(53 \div 27)$ мСм/см не будет превышать $(2,2 \div 1,0) \cdot 10^{-3}$ мСм/см, что соответствует относительной расширенной ССН калибровки, не превышающей $4 \cdot 10^{-5}$.

Значения ССН u_{Σ} калибровки эталонных ячеек определяется, главным образом, ССН значения УЭП SSW внутри ячейки $u_{\Sigma C(T)}$, вычисляемой через ССН среднего значения T_{68} пространственно-временной неоднородности температурного поля вблизи ячейки. Значение $u_{\Sigma C(T)}$ колеблется от $9,7 \cdot 10^{-4}$ мСм/см до $3,6 \cdot 10^{-4}$ мСм/см при уровне нестабильности морской воды в рабочей зоне термобака, находящейся в пределах от $(1,1 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$ °С при температуре 25 °С до $(0,53 \pm 0,19) \cdot 10^{-3}$ °С при температуре 1 °С (рис. 2).

Такая стабилизация температуры морской воды в рабочей зоне термобака обеспечивает повышение уровня стабилизации температуры и УЭП внутри эталонной ячейки в 4–5 раз.

При расчётах ССН калибровки ячеек относительную ССН значения ОЭП SSW можно считать величиной постоянной, равной $9,6 \cdot 10^{-6}$.

Анализ временной стабильности метрологических характеристик ячеек, выполненный в 2016–17 гг. в течение 413 суток, показал, что дрейф СФП постоянно калибруемой ячейки С2 более чем за 1 год находится в пределах $\pm 0,003$ мСм/см (рис. 4а, б) и может иметь как положительную, так и отрицательную величину. Дрейф не калиброванной ячейки С1 (рис. 4 в, г) лежит в диапазоне, не превышающем $\pm 0,004$ мСм/см. Характер дрейфа, выраженный конфигурацией кривых, идентичен.

Максимальные значения временного дрейфа показаний ячейки наблюдались на уровне $(2,4 \div 2,8) \cdot 10^{-4}$ мСм/см (табл. 3), когда межкалибровочный интервал составлял 8 суток. ССН временной изменчивости СФП измерительной схемы СТ01, отражающей суточный уход калибровочных коэффициентов, находится на уровне $(1,4 \div 1,6) \cdot 10^{-4}$ мСм/см.

ЛИТЕРАТУРА

- Левашов Д.Е. 2003. Техника экспедиционных исследований: Инструментальные методы и технические средства оценки промыслово-значимых факторов среды. М.: Изд-во ВНИРО. 400 с.
- Рамазин А.Н. 2016. Некоторые научно-методические аспекты метрологического обеспечения измерений электропроводности и температуры морской воды с помощью СТД-зондов // Труды 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. 2018. Оценка неопределённости калибровки и измерений датчиков температуры СТД-зондов «Sea Bird» // Системы контроля окружающей среды. Севастополь: ИПТС. 2018. Вып.14 (34), С. 33–42.
- Руководство по выражению неопределённости измерения. 1999. Перевод с англ. под науч. ред. проф. Слаева В.А. СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. 134 с. (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. 1993. First edition. ISO, Switzerland. 101 pp.)
- Bacon, S.; Culkin, F.; Higgs, N.; Ridout, P. 2007. IAPSO Standard Seawater: definition of the uncertainty in the calibration procedure, and stability of recent batches // J. of Atmospheric and Oceanic Technology. 24 (10). pp.1785–1799. Accessible via: <https://journals.ametsoc.org/doi/pdf/10.1175/JTECH2081.1> 20.08.2019.
- Brinkmann F, Dam N.E., Deak E., Durbiano F., Ferrara E., Fuko J., Jensen H.D., Mariassy M., Shreiner R.H., Spitzer P., Sudmeier U., Surdu M., Vyskoc'il, Vyskoc'il L. Primary

- methods for the measurement of electrolytic conductivity. Accessible via: <http://www.researchgate.net/publication/227274619>. 20.08.2019.
- Culkin F., Smith N.D.* 1980. Determination of the Concentration of Potassium Chloride Solution Having the Same Electrical Conductivity, at 15 °C and Infinite Frequency, as Standard Seawater of Salinity 35.0000‰ (Chlorinity 19.37394 ‰) // IEEE J. of Oceanic Engineering. V. OE-5. N 1, p. 22–23.
- 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. Accessible via: http://www.teos-10.org/TEOS-10_Manual.pdf. 20.08.2019.
- Lewis E.L., Perkin R.G.* 1981. The Practical Salinity Scale 1978: conversion of existing data // Deep-Sea Res. V. 28a. № 4. pp. 307–328.
- Mangum B.W., Furukawa, G.T.* 1990. Guidelines for Realizing the International Temperature of 1990 (ITS-90). NIST Tech. Note 1265. 190 p.
- Poisson A.* 1975. Measurement of absolute electrical conductivity of standard sea water on the basis of KCl as standard // UNESCO Technical Paper in Marine Science. Annex 3, vol. 24–61 p.
- Perkin R.G., Lewis E.L.* 1980. The practical salinity scale 1978: Fitting the data // IEEE J. Oceanic Engineering. V. OE-5. no. 1, pp. 9–16.
- Seitz S, Spitzer P.* Traceable measurements of conductivity and its relation to salinity. Working Group for Electrochemistry. Physikalisch-Technische Bundesanstalt. 31 p. Accessible via: https://www.ptb.de/cms/fileadmin/internet/fachabteilungen/abteilung_3/3.1/3.13/230ptbsem/230ptbsem_ptb-seitz.pdf/ 20.08.2019.
- Stueben D., Haushahn P., Stueben K.* 1994. MINIBAT – a new, simple system for in-situ measurement, mapping and sampling of dissolved trace elements in aquatic systems // Int. underwater syst. desing. V. 16. N 5. pp. 5–14.
- Shreiner R.H., Pratt K.W.* 2004. Standard Reference Materials: Primary Standards and Standard Reference Materials for Electrolytic Conductivity. NIST Special Publication 260–142. 26 p.
- Yerofeyev P.N., Ponomareva L.S., Ramazin A.N.,* 1977. Criteria for the definition of salinity water by electroconductivity with corrections for temperature and pressure. Four Russian papers on salinity. Inst. of Ocean Sciences, Patricia Bay. Victoria, B.C., pp. 1–56. Accessible via: <http://www.dfo-mpo.gc.ca/Library/54947.pdf>. 20.08.2019.

Поступила в редакцию 09.09.2019 г.
Принята после рецензии 30.10.2019 г.

**Evaluation of calibration uncertainty reference conductivity cell
of calibrator CT01«Ildronaut» «Installations for measuring conductivity
of sea water VNIRO»***Ramazin A.N.*Russian Federal Research Institute of Fisheries
and Oceanography (VNIRO), Moscow, Russia

The results of analysis are given for the experimental studies of the metrological characteristics of the reference conductivity cells carried out during the calibration of the conductivity sensors of CTD probes from 2008 to 2017 using "Installation for measuring conductivity sea water VNIRO". The factors determining the uncertainty of calibration of the conductivity reference cell are considered. The calculations were carried out for the combined standard uncertainty (CSU) of the cell calibration and standard uncertainties of its components. The expanded CSU of their calibration at any point in the range (53 ± 27) mS/cm was concluded not to exceed $(2.2 \pm 1.0) \cdot 10^{-3}$ mS/cm, which corresponds to the relative expanded CSU calibration equal to $4 \cdot 10^{-5}$. The analysis of the contribution of individual components to the total uncertainty is given. It was shown that CSU of the cell calibration is mainly estimated by the CSU of determining the reference value of the CSU SSW, due to the uncertainty in determining of the sample temperature inside the cell because of instability and inhomogeneity of the temperature field around it $u_{\Sigma C(T)}$. The value of $u_{\Sigma C(T)}$ varies from $9.7 \cdot 10^{-4}$ mS/cm to $3.6 \cdot 10^{-4}$ mS/cm at the level of instability of sea water in the thermal tank ranging from $(1.1 \pm 0.17) \cdot 10^{-3}$ °C at a temperature of 25 °C to $(0.53 \pm 0.19) \cdot 10^{-3}$ °C at a temperature of 1 °C. The drift of the static cell conversion function for 413 days did not exceed ± 0.003 mS/cm.

Keywords: conductivity cell, calibration, standard, combined and expanded uncertainty, instability, temporal drift.

REFERENCES

- Levashov D.E. 2003. Tekhnika ekspeditsionnyh issledovanij: 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.
- 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 vodnoj 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. 2018. Ocenka neopredelyonnosti kalibrovki i izmerenij datchikov temperatury STD-zondov «Sea Bird» [Evaluation of calibration and measurement uncertainty of temperature sensors of CTD-probe «Sea Bird»] // Sistemy kontrolya okruzhayushchej sredy. Sevastopol': IPTS. 2018. Vyp.14 (34), S.33–42.
- 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.)
- Bacon, S.; Culkin, F.; Higgs, N.; Ridout, P. 2007. IAPSO Standard Seawater: definition of the uncertainty in the calibration procedure, and stability of recent batches // J. of Atmospheric and Oceanic Technology. 24 (10). pp.1785–1799. Accessible via: <https://journals.ametsoc.org/doi/pdf/10.1175/JTECH2081.1> 20.08.2019.
- Brinkmann F, Dam N.E., Deak E., Durbiano F., Ferrara E., Fuko J., Jensen H.D., Mariassy M., Shreiner R.H., Spitzer P., Sudmeier U., Surdu M., Vyskoc'il, Vyskoc'il L. Primary methods for the measurement of electrolytic conductivity. Accessible via: <http://www.researchgate.net/publication/227274619>. 20.08.2019.
- Culkin F., Smith N.D. 1980. Determination of the Concentration of Potassium Chloride Solution Having the Same Electrical Conductivity, at 15 °C and Infinite Frequency, as Standard Seawater of Salinity 35.0000‰ (Chlorinity 19.37394‰) // IEEE J. of Oceanic Engineering. V. OE-5. N 1, pp. 22–23.

- 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. Accessible via: http://www.teos-10.org/TEOS-10_Manual.pdf. 20.08.2019.
- Lewis E.L., Perkin R.G.* 1981. The Practical Salinity Scale 1978: conversion of existing data // *Deep-Sea Res.* V. 28a. № 4. pp. 307–328.
- Mangum B.W., Furukawa, G.T.* 1990. Guidelines for Realizing the International Temperature of 1990 (ITS-90). NIST Tech. Note 1265. 190 p.
- Poisson A.* 1975. Measurement of absolute electrical conductivity of standard sea water on the basis of KCl as standard // UNESCO Technical Paper in Marine Science. Annex 3, vol. 24–61 p.
- Perkin R.G., Lewis E.L.* 1980. The practical salinity scale 1978: Fitting the data // *IEEE J. Oceanic Engineering*. V. OE-5. pp. 9–16.
- Seitz S., Spitzer P.* Traceable measurements of conductivity and its relation to salinity. Working Group for Electrochemistry. Physikalisch-Technische Bundesanstalt. 31 p. Accessible via: https://www.ptb.de/cms/fileadmin/internet/fachabteilungen/abteilung_3/3.1/3.13/230ptbsem/230ptbsem_ptb-seitz.pdf. 20.08.2019.
- Stueben D., Haushahn P., Stueben K.* 1994. MINIBAT – a new, simple system for in-situ measurement, mapping and sampling of dissolved trace elements in aquatic systems // *Int. underwater syst. desing.* V. 16. N 5. pp. 5–14.
- Shreiner R.H., Pratt K.W.* 2004. Standard Reference Materials: Primary Standards and Standard Reference Materials for Electrolytic Conductivity. NIST Special Publication 260–142. 26 p.
- Yerofeyev P.N., Ponomareva L.S., Ramazin A.N.*, 1977. Criteria for the definition of salinity water by electroconductivity with corrections for temperature and pressure. Four Russian papers on salinity. Inst. of Ocean Sciences, Patricia Bay. Victoria, B.C., pp. 1–56. Accessible via: <http://www.dfo-mpo.gc.ca/Library/54947.pdf>. 20.08.2019.

TABLE CAPTIONS

Table 1. The combined standard uncertainty of calibration of the reference cell and its components in the working area of the thermostat in the temperature range $-1.6 \div 30$ °C

Table 2. The values of the difference in the readings Δ_1 – Δ_2 of the reference cells C2 and C1, shifted in time by 24 and 48 hours

Table 3. Values of daily reading drift of indications of reference cell C2

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1. a) Calibration Tools for CTD Probes: Symbols: 1 – Standard resistor model 5685A «Tinsley» (UK); 2 – Precision Thermometry Bridge F18 «ASL» (UK); 3 – Standard Platinum Resistance Thermometer model 162CE «Rosemount» (USA); 4 – Gallium melting point thermostat models 17041, 17042 «Yellow Springs Instrument» (USA); 5 – Standard conductivity- temperature model CT01 «Ildronaut» (ITA); 6 – Reference conductivity cell; 7–216 l thermal tank model 7051A «Hart Scientific» (USA); 8 – CTD-probe SBE19plus before calibration. 6) – filling the reference conductivity cell with standard seawater; 2,4 – Reference conductivity cell; 3 – reference cell cover; 5 – tubing; 6 – pump «OSIL»

Fig. 2. The water temperature instability diagram for thermal tank during calibration of reference cells, conducted in 2008–2017. Symbols: I – the range of deviations of the upper limit of the stabilized temperature in the thermal tank from the average; □ – range of deviations of the upper limit of the stabilized temperature in the thermal tank from the median (68,27%)

Fig. 3. Graph of temporal variability of calibration function of reference cell C2 for the period from January 25 to March 28, 2012

Fig. 4. Graph of the temporal variability of the calibration function of reference cells C2 and C1 for the period from September 22, 2016 till November 9, 2017. a) and b) stability of C2 cell calibrated each time; c) and d) stability of an uncalibrated cell C1 relative to cell C2