

Российская академия наук
Президиум Дальневосточного отделения

На правах рукописи

РАБИНОВИЧ МИХАИЛ ЕФИМОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЙ РАСТВОРЕННОГО
В МОРСКОЙ ВОДЕ КИСЛОРОДА И РАЗРАБОТКА АППАРАТУРЫ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА
ВОДНЫХ МАСС

Специальность 11.00.08 Океанология

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Севастополь — 1992

Российская академия наук
Президиум Дальневосточного отделения

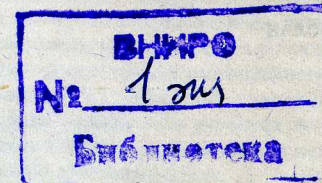
На правах рукописи

РАБИНОВИЧ МИХАИЛ ЕФИМОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЙ РАСТВОРЕННОГО
В МОРСКОЙ ВОДЕ КИСЛОРОДА И РАЗРАБОТКА АППАРАТУРЫ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА
ВОДНЫХ МАСС

Специальность 11.00.08 Океанология

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Севастополь — 1992

Работа выполнена в Морском гидрофизическом институте АН Украины

Научный руководитель: академик РАН
Профессор Смирнов
Геннадий Васильевич

Официальные оппоненты: академик, профессор, доктор
технических наук
Агеев Михаил Дмитриевич
Кандидат физико-математических
наук, заведующий лабораторией
Юрасов Геннадий Иванович

Ведущая организация: Тихоокеанский океанологический
институт ДВО

Защита диссертации состоится " " 1992г.
в часов на заседании специализированного совета
Д 002.06.09 по защита диссертаций на соискание ученой
степени кандидатов и докторов технических наук при Тихо-
океанском океанологическом институте ДВО по адресу:
690032 г. Владивосток, ул. Балтийская 43.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Тихоокеанского океанологического института ДВО,
г. Владивосток.

Автореферат разослан " " 1992г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО СОВЕТА

В. Н. НОВОЖИЛОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Актуальность задачи измерения концентрации растворенного в морской воде кислорода определяется его исключительной ролью в жизненно-важных окислительно-восстановительных и биохимических процессах, протекающих в морях и океанах. Специфика задачи заключается в необходимости создания первичного измерительного преобразователя для канала кислорода не для лабораторных условий, а для морских экспедиционных работ в условиях перепадов температур и больших давлений в агрессивной морской среде в составе гидрофизических зондирующих комплексов. При этом должно быть учтено влияние параметров морской воды на рабочие характеристики преобразователя с целью уменьшения погрешности показаний.

Цель работы. Создание первичного измерительного преобразователя (ПИПК) и канала для измерения концентрации растворенного в морской воде кислорода в натуральных условиях. Для достижения поставленной цели следовало решить следующие задачи: исследовать методы измерения концентрации растворенного в воде кислорода, проанализировать принципы построения датчиков кислорода, существующие в мировой практике, произвести выбор материалов и форм важнейших элементов конструкции, а также режима работы преобразователя. После разработки конструкции ПИПК предстояло исследовать влияние параметров морской воды на первичный преобразователь и свести к минимуму их отрицательное воздействие на показания канала кислорода.

Научная новизна. Впервые в нашей стране разработан первичный измерительный преобразователь кислорода, способный работать в натуральных условиях на глубине до 6000 м и имеющий технические характеристики на уровне лучших мировых образцов.

Создан и исследован канал измерения концентрации растворенного в морской воде кислорода, который может входить в состав зондирующих гидрофизических комплексов и описана методика его эксплуатации.

Получены коэффициенты, учитывающие зависимость выходного сигнала ПИПК от давления и солености.

Разработана методика температурной динамической коррекции показаний ПИПК математическим путем во время обработки данных на ЭВМ.

Практическая ценность. Создание первичного измерительного преобразователя и канала измерения концентрации растворенного в морской воде кислорода имеет большое практическое значение. Появилась возможность получения профиля концентрации растворенного кислорода в толще воды с большой достоверностью в малых пространственно-временных масштабах. Измерения в натуральных условиях на глубинах до 6000 м обеспечиваются надежной конструкцией ПИПК и возможностью математической корректировки сигнала первичного преобразователя.

Разработанный канал кислорода может быть использован при океанографических исследованиях, связанных с изучением химического состава вод, биологических ресурсов океана и исследования состояния водных масс с целью оздоровления экологии окружающей среды.

Гидрофизические зондирующие комплексы Исток 5, 6, 7, ШИК—01, —02, —03 в состав которых входит данный канал измерения концентрации растворенного в морской воде кислорода постоянно в течение ряда лет успешно используется в научных экспедициях на судах АН Украины "Михаил Ломоносов", "Профессор Колесников", "Академик Вернадский", "Профессор Водяницкий" и др.

Апробация работы и публикации. Результаты исследований, обобщенных в диссертации, докладывались и обсуждались: на II Всесоюзном съезде океанологов (Ялта, 1982), на II Всесоюзном семинаре "Технические средства для государственной системы наблюдений и контроля природной среды" (Обнинск, 1983), на Советско-Израильской научной конференции (Хайфа, 1991), на совместной Советско-Турецкой конференции (Измир, 1991). По материалам диссертации опубликована 1 монография, 10 статей, получено 2 авторских свидетельства, опубликованы тезисы докладов двух конференций.

Объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Содержание работы изложено на 143 страницах, включая список литературы 46 наименований, 46 иллюстраций, 2 таблицы.

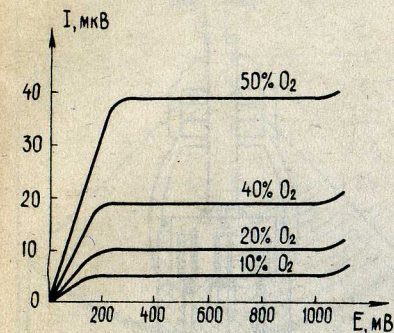
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулирована цель работы. Отмечено, что создание малоинерционного первичного измерительного преобразователя кислорода, обладающего высокими чувствительностью, стабильностью, малой погрешностью измерений и способного производить измерения на больших глубинах расширит область исследования растворенного кислорода в океане, увеличивая объем экспериментальных данных. Благодаря математической коррекции выходного сигнала ПИПК значительно уменьшается погрешность измерений концентрации кислорода "in situ".

Первая глава посвящена исследованию методов измерения растворенного в морской воде кислорода и принципам построения первичных измерительных преобразователей кислорода.

Из всех существующих лабораторных методов определения концентрации растворенного в воде кислорода наиболее малой погрешностью обладает метод Винклера (~ 0,04 мл/л), поэтому он принят за контрольный при проведении натурных измерений.

В основу первичного измерительного преобразователя положен полярографический метод, сущность которого заключается в анализе вольт-амперных характеристик поляризованного электрода, характеризующих зависимость силы тока от потенциала. В присутствии разных электрохимически активных веществ такие кривые-полярограммы обнаруживают характерные изменения, позволяющие судить о том, какое вещество и в каком количестве содержится в исследуемом растворе. Полярографические методы анализа обладают высокой чувствительностью, позволяя определить очень малые концентрации исследуемого вещества, и высокой избирательностью, позволяя производить анализ в смеси других веществ без предварительного разделения. Изучение явлений поляризации на электроде в растворах пока-



Р и с. 1. Зависимость выходного сигнала от напряжения при различных концентрациях кислорода

зало, что величина предельного тока прямопропорциональна количеству деполяризатора, имеющегося в растворе (рис.1). Чем выше парциальное давление деполяризатора, тем больше сила тока в цепи электродов. Кислород является хорошим деполяризатором, на чем и основано его полярографическое определение в жидкостях. При потенциале восстановления кислорода сила тока прямопропорциональна концентрации и парциальному давлению растворенного кислорода.

Наиболее удобными первичными преобразователями кислоро-

да, предназначенными для работы в натуральных условиях оказались полярографические системы с твердыми металлическими электродами.

К настоящему времени в различных странах разработано большое количество ПИПК, в основу которых положены принципы, заложенные в преобразователях Кларка и Маккерета.

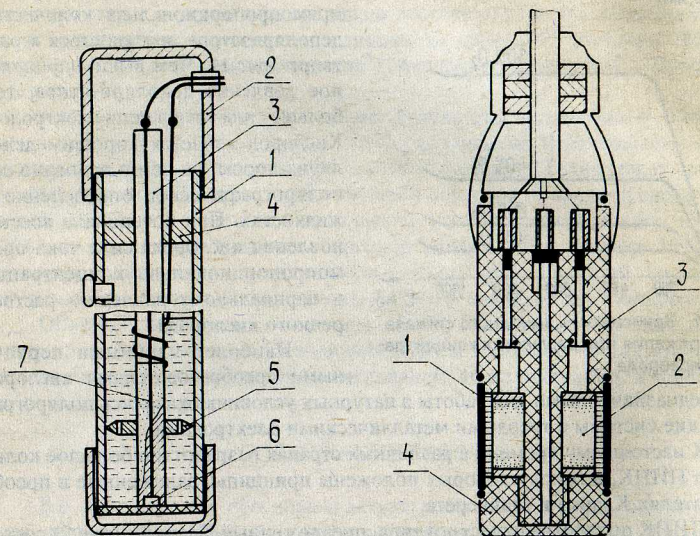
ПИПК полярографического типа, предложенный Кларком (рис.2) состоит из цилиндрического корпуса 1, внутри которого имеется камера, в верхней части закрытая крышкой 2, и изолирующего отверстия 3, коаксиально закрепленного верхней шайбой 4 и нижней прокладкой 5, через отверстие которой исследуемая среда проходит к нижней части преобразователя. В нижней части стержня размещен индикаторный электрод - катод 6. На внешней поверхности нижней части стержня закреплен вспомогательный электрод - анод 7. Цилиндрический корпус заполнен электролитом, который отделен от исследуемой среды селективно проницаемой мембраной 8.

Преобразователь кислорода, предложенный Маккеретом, конструктивно состоит (рис. 3) из цилиндрического перфорированного серебряного катода 1, внутри которого коаксиально располагается пористо свинцовый анод 2.

Оба электрода крепятся к корпусу 3 из плексиглаза и удерживаются на месте крышкой 4. Электроды изолированы друг от друга посредством кольцевого зазора между ними, который обеспечивается с помощью нейлоновой сетки или пористого полипропилена. После сборки преобразователь изолируется от наружной среды полиэтиленовой цилиндрической пленкой, покрывающей серебряный электрод. Концы мембраны уплотнены на корпусе неопреновыми кольцами. Внутренняя полость преобразователя заполнена электролитом.

Вторая глава посвящена созданию ПИПК для работы в составе океанографической аппаратуры.

Как известно, первичный измерительный преобразователь кислорода представляет собой электрохимическую ячейку, состоящую из двух электродов (индикаторного электрода — катода и вспомогательного электрода анода), помещенных в раствор электролита.



Р и с. 2. Первичный измерительный преобразователь Кларка

Р и с. 3. Первичный измерительный преобразователь Маккерта

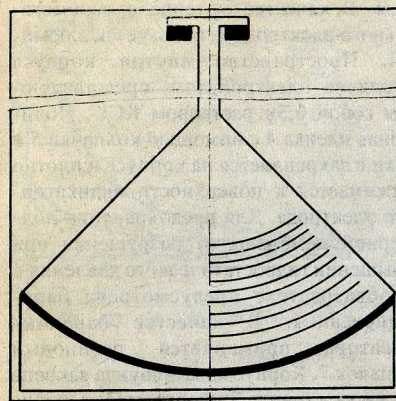
Одним из наиболее важных этапов разработки ПИПК является выбор материалов электродов электрохимической ячейки.

По результатам проведенного исследования в качестве материалов для индикаторного электрода выбраны серебро и золото. На них быстрее, чем на платине, устанавливается поляризационное равновесие. Величина напряжения выделения водорода значительно выше. Кроме того, практически не протекает каталитического взаимодействия кислорода и водорода, что позволяет проводить анализ в присутствии водорода.

На величину перенапряжения водорода на электроде существенно влияет состояние поверхности и значение плотности тока, приходящейся на единицу эффективной площади поверхности электрода. Поэтому выгодно делать электрод с тщательно обработанной малой поверхностью.

Основным требованием при выборе материала вспомогательного электрода является достаточно отрицательная величина его электродного потенциала в условиях работы данной электрохимической системы.

Потенциал, навязанный индикаторному электроду вспомогательным электродом, должен находиться в области потенциалов плато предельного диффузионного тока восстановления кислорода на данном индикаторном электроде в интервале заданных значений концентрации растворенного кислорода и температуры исследуемой среды. Наиболее часто в качестве металлов анода используется цинк, кадмий и свинец.



Р и с. 4. Распределение плотности тока на поверхности сферического электрода

Кроме материала важное значение имеет также конфигурация анода. По отношению к точечному катоду наиболее приемлема сферическая форма анода. В этом случае плотность тока на всей поверхности будет одинакова (рис.4).

Наиболее распространенным режимом работы первичного измерительного преобразователя кислорода является режим постоянного тока. Недостатком такого режима работы является его низкая чувствительность, воспроизводимость, а также ограниченный ресурс его работы вследствие постоянного загрязнения поверхности катода продуктами электролиза.

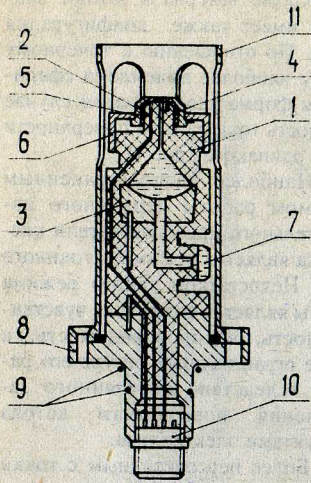
Более перспективным с точки зрения повышения метрологических и эксплуатационных характеристик является импульсный режим работы преобразователя. Методом регистрации бросковых токов при подаче на электроды коротких прямоугольных импульсов напряжения возрастающей амплитуды удалось получить типичную полярограмму, соединяя максимальные значения броскового тока или точки, равно удаленные от момента включения. Поскольку электрод находится значительно более короткое время под напряжением, то его рабочая поверхность загрязняется гораздо в меньшей степени.

При выборе электролита в первую очередь исходят из того, чтобы выбранный электрод в данном растворе электролита навязывал катоду потенциал, достаточный для восстановления кислорода: Электролит должен иметь такое значение pH, при котором не происходит химическое растворение анода с заметной скоростью. Электролит должен обладать достаточной электропроводностью, чтобы обеспечить протекание через электрическую систему предельного диффузионного тока. Исследования в области подбора состава электролита показали, что целесообразно использовать растворы КОН и NaOH; растворы KCl и NaCl, а также 0,1N раствор CH_3COOH .

Правильный выбор полимерной пленки, применяющейся в качестве газопроницаемой мембраны, отделяющей электрохимическую систему от исследуемой среды и предохраняющей электроды от загрязнения, во многом определяет основные характеристики первичного преобразователя кислорода такие как чувствительность и инерционность. В силу своих хороших прочностных качеств, при достаточной высокой проницаемости кислорода, наиболее применима в качестве полупроницаемой мембраны полимерная полипропиленовая двухосноориентированная пленка.

Результатом проведенных исследований явилась конструкция первичного измерительного преобразователя кислорода (рис.5).

Конструктивно преобразователь состоит из корпуса 1, изготовленного из компаунда, в который вклеены индикаторный 2 и вспомогательный 3 элект-

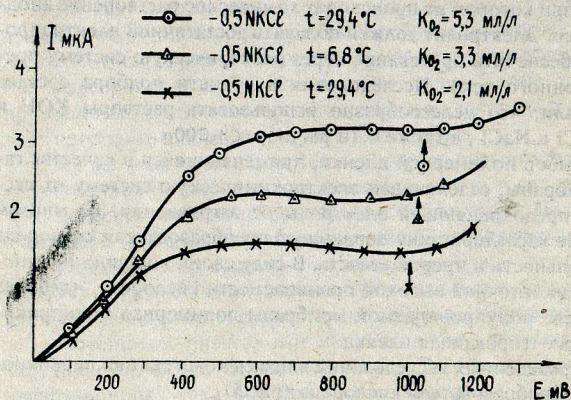


Р и с. 5. Первичный изметительный преобразователь кислорода

охранения от механических повреждений предусмотрено ограждение 11.

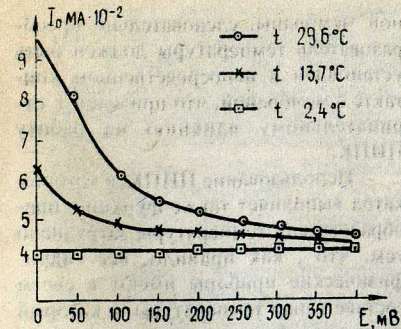
Для проверки работоспособности ПИПК была разработана методика и проведен ряд экспериментов по определению полярограмм преобразователя кислорода при различных концентрациях кислорода и температурах (рис.6).

Важным параметром преобразователя концентрации кислорода является остаточный ток — выходной ток датчика при концентрации кислорода в исследуемой среде равной нулю. Величина и стабильность остаточного тока



Р и с. 6. Полярограммы преобразователя кислорода

роды. В качестве материала вспомогательного электрода используется алюминий. Пространство внутри корпуса заполнено электролитом, представляющим собой 0,5н раствором КСl. Полимерная пленка 4 с помощью колпачка 5 и гайки 6 закрепляется на корпусе и плотно прижимается к поверхности индикаторного электрода. Для предохранения полимерной мембраны от разрушения при повышении гидростатического давления в преобразователе предусмотрена барокompенсация. В качестве барокompенсатора применяется резиновый колпачок 7. Корпус из компаунда закреплен на хвостовике 8 посредством которого преобразователь закрепляется на корпусе прибора. Для герметизации преобразователя на корпусе прибора предусмотрены резиновые кольца 9. Выводы от индикаторного и вспомогательного электродов распаяны на разъеме 10. Для предохранения от механических повреждений



Р и с. 7. Зависимость величины остаточного тока от напряжения

яния различных параметров морской воды на работу ПИПК в натуральных условиях.

Температура. Влияние температуры на чувствительность преобразователя кислорода описывается простым уравнением:

$$\frac{dK}{dT} = m \frac{K}{T^2} \quad \text{или} \quad \ln K = -\frac{m}{23} \frac{1}{T} + b, \quad (1)$$

где K — чувствительность преобразователя;

T — температура (°К);

m, b — постоянные коэффициенты.

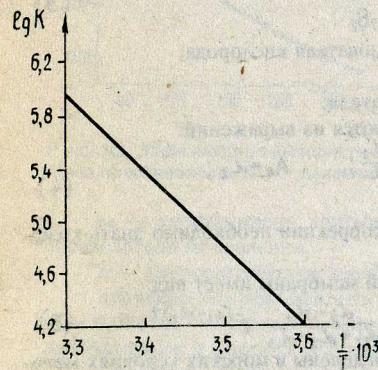
Используя линейную зависимость $\ln K$ от $1/T$ (рис. 8) можно найти значения K преобразователя при любой температуре. При известной чувствительности преобразователя при какой-то температуре и знании коэффициента m , чувствительность при любой другой температуре можно определить из уравнения (2)

$$K_i = K_0 e^{m \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_i} \right)}, \quad (2)$$

где K_0 — чувствительность ПИПК при температуре T_0 ;

K_i — чувствительность ПИПК при температуре T_i

Температурная коррекция может проводиться путем введения в измерительную схему сигнала с преобразователя температуры и получения на ее выходе сигнала, соответствующего истинному значению концентрации растворенного кислорода. Но полученные



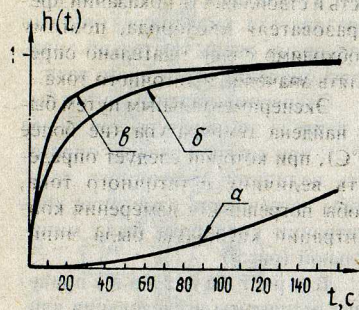
Р и с. 8. Зависимость логарифма чувствительности преобразователя от $1/T$

экспериментальным путем переходные характеристики элементов конструкции ПИПК значительно отличаются от переходной характеристики полимер-

преобразователя зависят от чистоты фонового электролита и оказывают значительное влияние на погрешность и стабильность показаний преобразователя кислорода, поэтому необходимо очень тщательно определять значение остаточного тока.

Экспериментальным путем была найдена температура (не более 10°C), при которой следует определять величину остаточного тока, чтобы погрешность измерения концентрации кислорода была минимальной (рис.7)

В третьей главе приведены результаты исследования влияния



Р и с. 9. Переходные характеристики элементов конструкции ПИПК (а; б) и полимерной мембраны (в)

Коррекция показаний преобразователя кислорода возможна математическим путем по известным зависимостям во время обработки данных на ЭВМ. Получено выражение, позволяющее производить динамическую коррекцию тепловой инерционности мембраны преобразователя кислорода и существенно уменьшить погрешность измерений при работе в условиях больших градиентов температур (3).

$$\begin{cases} \theta_{1,i} = A_1 \theta_{1,i-1} + A_2 \theta_{2,i-1} + A_3 \theta_{2,i} + A_4 \theta_{3,i-1} \\ \theta_{3,i} = A_5 \theta_{3,i-1} + A_6 \theta_{2,i-1} + A_7 \theta_{2,i} \end{cases} \quad (3)$$

где θ_1 — температура мембраны преобразователя кислорода;

θ_2 — температура исследуемой среды;

θ_3 — температура корпуса преобразователя;

Коэффициенты $A_1 \dots A_7$ определяются из выражений:

$$\begin{aligned} A_1 &= (1 - d_1 - d_2); & A_2 &= A_3 = \frac{d_2}{d_1}; & A_4 &= d_2; \\ A_5 &= (1 - d_3); & A_6 &= A_7 = \frac{d_3}{2} \end{aligned} \quad (4)$$

Для реализации тепловой динамической коррекции необходимо знать коэффициенты d_1, d_2, d_3 .

Тепловая характеристика полимерной мембраны имеет вид:

$$h(t) = 1 - \frac{d_2}{d_1 + d_2 - d_3} e^{-d_3 t} + \frac{d_3 - d_1}{d_1 + d_2 - d_3} e^{-(d_1 + d_2)t} \quad (5)$$

Коэффициенты d_1, d_2, d_3 могут быть определены в морских условиях методом подбора по результатам зондирования в слое термоклина. При этом нужно иметь несколько контрольных проб для определения концентрации растворенного кислорода на некоторых горизонтах в слое термоклина. Этот метод очень трудоемкий из-за необходимости варьировать тремя коэффициентами и, кроме того, может дать в результате коэффициенты, пригодные только для того района, где проводилась методическая станция.

ной мембраны, следовательно преобразователь температуры должен быть установлен в непосредственном контакте с мембраной, что приведет к отрицательному влиянию на работу ПИПК.

Использование ПИПК, в котором катод выполняет также функцию преобразователя температуры затруднено тем, что, как правило, все гидрофизические приборы имеют в своем составе канал температуры, в который входит преобразователь температуры с малой инерционностью. Применение вышеописанного ПИПК приводит к необходимости включения в состав прибора дополнительного канала температуры, что влечет за собой усложнение прибора.

Была разработана установка и методика определения коэффициентов d_1, d_2, d_3 в лабораторных условиях.

Сущность метода заключается в том, что по графику температурной переходной характеристики, полученному с помощью установки, определяется передаточная функция и переходная характеристика. Далее, используя формулу (5) рассчитываются коэффициенты d_1, d_2, d_3 . Для расчета использовался метод площадей. Коэффициенты тепловой динамической коррекции получились следующие: $d_1 = 0,14$; $d_2 = 0,23$; $d_3 = 0,017$. Длительный опыт эксплуатации показал большую эффективность математической коррекции показаний преобразователя.

Давление. Измерение проницаемости полимерных пленок при воздействии гидростатического давления происходит по экспоненциальному закону в соответствии с уравнением:

$$P_m = P_0 e^{-k_1 P} \quad (6)$$

где P_0 — проницаемость полимерной пленки при нулевом давлении;

P_m — проницаемость полимерной пленки при давлении P ;

k_1 — постоянный коэффициент.

В специально разработанной барокамере был проведен ряд эксперимен-

тов по определению закона изменения проницаемости мембраны, а, следовательно, и выходного сигнала преобразователя, при изменении величины гидростатического давления. Получен график зависимости (рис. 10) выходного сигнала преобразователя от гидростатического давления. График представляет собой экспоненту, описываемую уравнением

$$N_p = N_{p0} e^{-k_p P} \quad (7)$$

где N_p — выходной код преобразователя при давлении P ;

N_{p0} — выходной код преобразователя при давлении равном нулю;

k_p — коэффициент, учитывающий зависимость выходного сигнала преобразователя от давления;

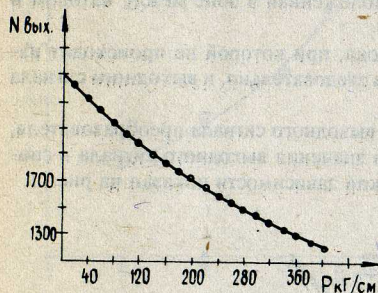
P — гидростатическое давление в дБар.

Значение коэффициента k_p для данного эксперимента получилось равным 0,00020, что говорит о хорошей сходимости результатов определения в лабораторных и морских условиях.

Соленость. Для определения солевой поправки было использовано уравнение Сеченова для описания работы электрохимического анализатора кислорода в растворах электролитов

$$\lg \frac{C_{O_2}}{C_{O_2,0}} = -k C_s \quad (8)$$

где C_{O_2} — концентрация насыщения солевого раствора кислорода при данной температуре;



Р и с. 10. Зависимость выходного сигнала преобразователя от давления

$C_{0,0}$ — концентрация насыщения чистой воды кислородом при температуре;

k — константа высаливания;

C_s — концентрация солей в растворе.

Конечное выражение для учета солевой поправки при работе преобразователя кислорода в морской воде имеет вид

$$K_5 = K_{H_2O} \cdot 10^{-k_2 S} \quad K_2 = k \cdot k_1 \quad (9)$$

где k_1 — коэффициент пропорциональности.

Коэффициент k_2 может быть определен экспериментально и расчетным путем, используя таблицы растворимости кислорода, и не зависит от материала полимерной мембраны и конструкции преобразователя.

Скорость потока. Как известно, при работе преобразователя кислорода на поверхности катода образуется диффузионный слой, суммарная величина которого описывается выражением:

$$\delta = \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 \quad (10)$$

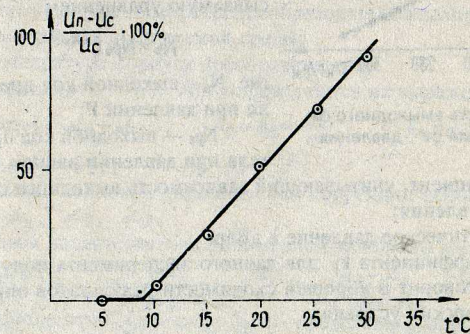
где δ_1 — часть диффузионного слоя, расположенная в анализируемой среде;

δ_2 — часть диффузионного слоя, расположенная в полимерной мембране;

δ_3 — часть диффузионного слоя, расположенная в зоне между катодом и полимерной мембраной.

Определено значение скорости потока, при которой не происходит изменение толщины диффузионного слоя, а следовательно, и выходного сигнала преобразователя.

Исследована зависимость значения выходного сигнала преобразователя, обтекаемого потоком воды относительно значения выходного сигнала в спокойной воде от температуры. Пример такой зависимости показан на рис. 11.



Р и с. 11. Зависимость относительного выходного сигнала от температуры

С учетом влияния описанных выше параметров уравнение для определения концентрации растворенного в воде кислорода имеет вид:

$$C_{O_2, i} = K_2 \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{2p}} \right) + k_1 P_i + k_2 (S_i - S_{2p}) \cdot (N - N_0), \quad (11)$$

где K — чувствительность преобразователя при температуре $T_{гр}$, солёности $S_{гр}$

T_i — температура полимерной мембраны;

N_i — текущее значение выходного сигнала преобразователя;

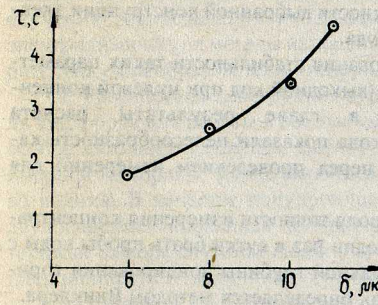
N_0 — значение остаточного сигнала преобразователя;

S_i — солёность морской воды;

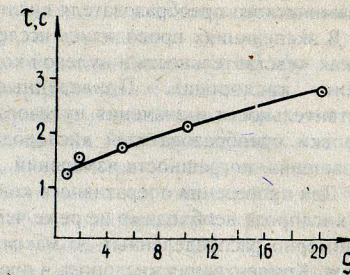
P_i — давление.

При работе комплекса в режиме зондирования необходимо вводить динамическую коррекцию, учитывающую инерционность преобразователя по кислороду. Чтобы погрешность измерения концентрации кислорода в режиме зондирования была минимальной необходимо иметь преобразователь с как можно меньшим показателем инерции. В результате проведенных экспериментов получены зависимости показателя инерции от толщины мембраны (рис. 12), скважности рабочих импульсов (рис. 13), сопротивления нагрузки (рис. 14) и температуры (рис. 15).

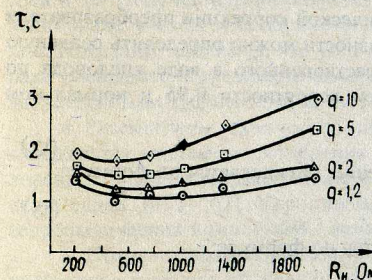
В четвертой главе произведен обзор приборов для измерения растворенного в воде кислорода, разработанных под руководством автора диссертации. Приведены технические характеристики комплекса гидролого-гидрохимического ШИК-01, предназначенного для получения данных о вер-



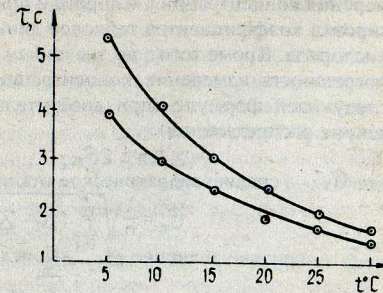
Р и с. 12. Зависимость показателя инерции от толщины мембраны



Р и с. 13. Зависимость показателя инерции от скважности рабочих импульсов



Р и с. 14. Зависимость показателя инерции от сопротивления нагрузки



Р и с. 15. Зависимость показателя инерции от температуры

тикальном распределении гидрологических и гидрохимических характеристик океана до глубины 250 м при проведении измерений с борта судна с питанием от сети переменного тока 220 В, а также при работе с маломерных судов с питанием от источника постоянного тока напряжением (10—15) В. Приведены технические характеристики созданного комплекта датчиков состояния водной среды для природоохранного комплекса экологического контроля, который включает в себя датчик кислорода, датчик величины рН и датчик окислительно-восстановительного потенциала Е и служит для измерения гидрохимических параметров воды в составе зондирующего или буксируемого комплекса.

Заканчивается глава методикой эксплуатации канала измерения концентрации кислорода зондирующих комплексов.

В пятой главе приведены результаты использования канала кислорода для измерения концентрации растворенного кислорода "in situ" в составе зондирующих комплексов.

Канал измерения растворенного в воде кислорода в составе различных измерительных комплексов эксплуатируется как на научно-исследовательских судах Украины, так и в других организациях с 1981 года. Полученный при этом обширный экспериментальный материал позволяет сделать заключение о высокой эксплуатационной надежности выбранной конструкции электрохимического преобразователя кислорода.

В экспедициях проводились исследования стабильности таких параметров как чувствительность и нулевой код (выходной код при нулевой концентрации кислорода). Приведенные в главе результаты расчета чувствительности и значения нулевого кода показали целесообразность калибровки преобразователей кислорода перед проведением измерений для уменьшения погрешности измерений.

Для проведения оперативного контроля точности измерения концентрации кислорода необходимо не реже чем один раз в сутки брать пробы воды равномерно распределенных до максимальной глубины зондирования горизонтов. Концентрация кислорода в пробах определяется методом Винклера.

По значениям разности между концентрацией кислорода в пробе воды и рассчитанном значением осуществляется оперативный контроль точности измерения концентрации кислорода и при необходимости производится корректировка коэффициентов тепловой динамической коррекции преобразователя кислорода. Кроме того, по значениям разности можно определить реальную погрешность измерения концентрации растворенного в воде кислорода по следующей формуле (при доверительной вероятности 0,95 и нормальном законе распределения):

$$\Delta K = \pm 2\sigma_n, \quad (12)$$

где σ_n — среднее квадратическое отклонение, определяется по формуле:

$$\sigma_n = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta_i - \bar{\Delta})^2}; \quad (13)$$

$\bar{\Delta}$ — среднее значение Δ_i , вычисляется по формуле:

$$\bar{\Delta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta_i; \quad (14)$$

n — количество контрольных проб воды.

Среднее отклонение для каждого зондирования не превышает значения +0,07 мл/л и колеблется вокруг нуля. Среднеквадратическое отклонение не превышает значения 0,12 мл/л. Приведенные данные говорят о хорошей сходимости результатов измерений с контрольными пробами.

В 43-м рейсе НИС "Академик Вернадский" проводилась интеркалибрация зондирующего комплекса "Исток-7" с каналом измерения концентрации кислорода и американским зондом Mark III. На рис. 16 показаны профили вертикального распределения концентрации кислорода, полученные комплексами "Исток 7" (сплошная линия) и зондом Mark III (пунктирная линия) полученные по результатам зондирования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

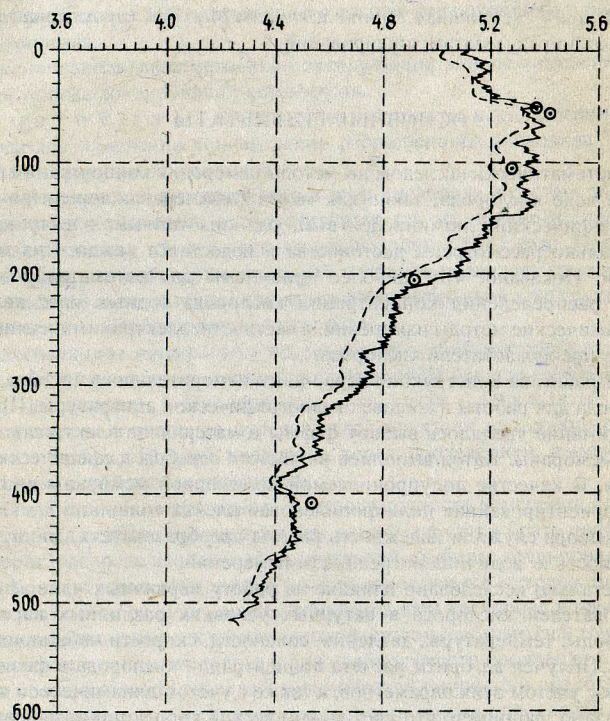
1. Систематически исследованы методы измерения концентрации растворенного в воде кислорода, такие как метод Винклера, колориметрический, хроматографический, люминисцентный, радиоизотопный, электрохимический. Детально рассмотрены достоинства и недостатки каждого из методов измерений. Показано, что наиболее приемлемы для автоматизированного изучения распределения концентрации кислорода водных масс являются электрохимические методы измерения, в частности, электрохимические измерительные преобразователи кислорода.

2. Разработана конструкция первичного измерительного преобразователя кислорода для работы в составе океанографической аппаратуры. При этом особое внимание уделялось выбору формы и материалов электродов и полимерной мембраны. Катод выполнен из чистого серебра, а сферический анод из кадмия. В качестве полупроницаемой полимерной мембраны применена двухосноориентированная полипропиленовая пленка толщиной 8 мкм. Критериями выбора служили надежность работы преобразователя, минимальная инерционность и величина погрешности измерений.

3. Детально исследовано влияние на работу первичных измерительных преобразователей кислорода в **натурных** условиях различных параметров морской воды: температуры, давления, солёности, скорости набегающего потока и др. Получен алгоритм расчета концентрации кислорода в физических величинах с учетом этих параметров, а также с учетом динамической коррекции. Показано, например, что учет динамической коррекции позволяет в 3-4 раза уменьшить погрешность измерений концентрации кислорода в слоях со значительными градиентами кислорода и температуры (в слое термоклина).

4. Рассмотрены технические характеристики гидрофизических приборов, содержащих каналы для измерения концентрации растворенного в воде кислорода. Приведена разработанная и опробованная на научно-исследовательских судах МГИ АН Украины методика проведения заборных работ гидрофизических комплексов с каналом кислорода.

5. Показана возможность использования гидрофизических зондов с каналом кислорода для получения достоверных данных о вертикальном распределении концентрации кислорода. Приведены характерные профили кислорода для различных районов Мирового океана: в северо-западной части Тропической Атлантики, Гвианского течения, Северного пассатного течения



Р и с. 16. ○ — значение кислорода в контрольных пробах

и др. На примере результатов работ в одном из рейсов НИС "Профессор Водяницкий" рассмотрена возможность надежной фиксации экстремальных градиентов концентрации растворенного кислорода с помощью зондирующего комплекса "Исток-5" с каналом кислорода, а также применение этого комплекса для выявления тонкоструктурных изменений в распределении кислорода и особенностей временных изменений.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Рабинович М. Е., Романов А. С., Овсяный Е. И., Внуков Ю. Л. Гидрофизические зонды МГИ 4102 и МГИ 4103 с каналом кислорода опыт эксплуатации при измерении "in situ" растворенного кислорода // Исслед. вертик. тонк. структ. гидрофиз. полей в тропич. и субтропич. зонах Атлантики. 49-й рейс НИС "Михаил Ломоносов" — Севастополь, 1989.
2. Смирнов Г. В., Лавров С. А., Рабинович М. Е., Светличный А. С. Первичные измерительные преобразователи океанографических параметров. Владивосток: Изд-во Дальневост. ин-та, 1990.
3. Смирнов Г. В., Лавров С. А., Рабинович М. Е. и др. Измерение растворенного в морской воде кислорода электрохимическим методом. — Мор. гидрофиз. журн. 1985, № 6.
4. Романов А. С., Рабинович М. Е., Новоселов А. А., Чумакова Н. Исследование пространственно-временной изменчивости поля кислорода методом непрерывного зондирования в западной части Тропической Атлантики. — В кн.: II Всес. съезд океанологов. Тез. докл. Севастополь, 1982, вып. 3 часть 2.
5. Смирнов Г. В., Лавров С. А., Рабинович М. Е., Буйнов С. Первичные измерительные преобразователи в модульных измерительных системах. — В кн.: Методы и аппаратура для океанологических исследований. Севастополь, 1982.
6. Смирнов Г. В., Лавров С. А., Рабинович М. Е., Буйнов С. Первичные измерительные преобразователи океанологических параметров. Препринт. — Севастополь 1982.
7. Булгаков Н. П., Лавров С. А., Рабинович М. Е. и др. Перспективы автоматизации гидрохимических исследований. — В кн.: Автоматизация научных исследований морей и океанов. Севастополь, 1980.
8. Смирнов Г. В., Лавров С. А., Рабинович М. Е. Унифицированный измерительный канал кислорода для океанографических зондирующих комплексов. В кн.: II Всес. съезд океанологов. Тез. докл. Севастополь, 1982.
9. Забурдаев В. И., Лавров С. А., Рабинович М. Е. Экспериментальные исследования в импульсном режиме электрохимического измерителя растворенного в морской воде кислорода. — Мор. гидрофиз. исследования. 1976.
10. А. С. 1313161 Внуков Ю. Л., Воронежский И. О., Лавров С. А., Рабинович М. Е. "Электрохимический датчик кислорода".
11. А. С. 1492261 Смирнов Г. В., Лавров С. А., Рабинович М. Е., Воронежский И. О., Внуков Ю. Л. Устройство для измерения концентрации кислорода.