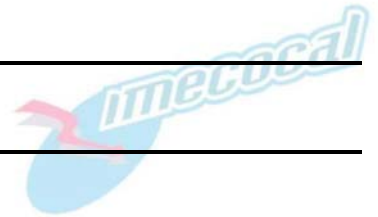


INFORME TÉCNICO



CALIBRACIÓN DEL SENSOR DE OXÍGENO SBE 43 USANDO OXÍGENO DISUELTO OBTENIDO POR TITULACIÓN MICROWINKLER

Joaquín García Córdova.



**DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFÍA FÍSICA
DIVISIÓN DE OCEANOLOGÍA, CICESE.
KM. 107 CARR. TIJUANA-ENSENADA
ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO**

CALIBRACIÓN DEL SENSOR DE OXÍGENO SBE 43 USANDO OXÍGENO DISUELTO OBTENIDO POR TITULACIÓN MICROWINKLER.

Por:

Joaquín García C.



Departamento de Oceanografía Física, CICESE
Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada.
Ensenada, Baja California. México

CONTENIDO

RESUMEN	ii
LISTA DE TABLAS Y FIGURAS	iii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA	1
3. PROCEDIMIENTO	3
3.1. Extracción de las variables medidas por el CTD	3
3.1.1. Generación de las variables promediadas	5
3.2. Cálculo de los coeficientes <i>Soc</i> y <i>Voffset</i>	6
4. RESULTADOS	6
4.1. Aplicación de la Técnica a datos de IMECOCAL	6
5. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS	10
6. AGRADECIMIENTOS	11
7. REFERENCIAS	11

RESUMEN

Este informe describe el método estadístico para estimar los coeficientes de calibración Soc (Pendiente de la señal del oxígeno) y $Voffset$ (Voltaje de la señal del sensor a oxígeno igual a cero) para el cálculo del oxígeno disuelto en mililitros por litro a partir del la salida del voltaje del sensor de oxígeno (SBE 43), del fabricante Sea-Bird Electronics, INC.

Esta técnica requiere de la concentración del oxígeno disuelto en mililitros por litro de muestras de agua, determinada a partir de la titulación por medio del método MicroWinkler y del voltaje de salida del sensor SBE 43, medido al mismo tiempo cuando las muestras fueron tomadas.

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

No. de Tabla		No. de Página
I	Algunos datos empleados para el cálculo de la regresión lineal	6
II	Estadísticas de las diferencias entre la concentración de oxígeno disuelto determinado por el método MicroWinkler y el calculado por el CTD.	8
No. de Figura		No. de página
1	Ventana de diálogo del módulo conversión de datos (<i>Data Conversion</i>)	4
2	Ventana de diálogo para escoger las variables a convertir	5
3	Ventana de diálogo de selección de variables a promediar (<i>Select Averaged Variables</i>)	5
4	Diagrama de dispersión entre el voltaje del SBE 43 y el parámetro Ψ , se muestra el ajuste lineal resultado de la ecuación 5	9
5	Diagrama de dispersión de las diferencias entre el oxígeno disuelto del SBE 43 y el calculado por medio de la titulación MicroWinkler, calibración original (diamantes) y calibración con los coeficientes obtenidos en este trabajo (cuadrados)	10

1. INTRODUCCIÓN

Hace más de treinta años, con el arribo de los CTD (conductividad, temperatura y profundidad) electrónicamente instrumentados, se iniciaron mediciones sofisticadas de la temperatura y salinidad de la columna de agua. Desde entonces, también se hicieron esfuerzos para añadir al conjunto de variables medidas, las mediciones de oxígeno disuelto. La meta fue construir un sensor rápido, preciso y estable, que pueda ofrecer datos de oxígeno comparables con los datos de temperatura y salinidad. Ha sido muy difícil desarrollar los sensores para medir el oxígeno disuelto, pero se ha completado este proceso con la construcción del sensor de oxígeno SBE 43 (Carlson, 2002). El sensor de oxígeno del sensor SBE 43 utiliza una membrana polarográfica que detecta oxígeno y tiene una salida de voltaje de 0 a +5 volts, este voltaje es proporcional a la corriente (compensada por temperatura) del oxígeno.

Al aumentar la presión hidrostática sobre los sensores de oxígeno de membrana produce una reducción en el valor de la salida de voltaje (Greene *et al.*, 1970; Owens y Millard, 1985). Greene *et al.* (1970), reportaron un 44% de disminución en el voltaje de salida de un sensor de membrana de Teflón a una presión de 5000 psi (3450 db). Esta disminución en el voltaje, corresponde a la disminución en la permeabilidad de la membrana, porque la razón de difusión de oxígeno a través de la membrana es el principal limitante en el proceso de la reducción de oxígeno en el cátodo del sensor; Los errores dinámicos que conducen a una histéresis aparente, son causados por la diferencia en el tiempo de respuesta del sensor de temperatura de compensación a la dependencia característica temporal inherente al sensor. En García *et al.* (2001) se muestra como Owens y Millard (1985) formularon el efecto de la presión en la salida del sensor de oxígeno de membrana.

Actualmente, en algunos proyectos de investigación de CICESE se utilizan sensores SBE 43 con una membrana polarográfica Clark, en la cual no se presenta la disminución tan grande de la salida de corriente al aumentar la presión. Es decir, la histéresis en la presión es prácticamente eliminada en las mediciones en mar abierto (1000 m), los rasgos en perfiles de oxígeno son resueltos en forma más precisa, y la concordancia entre el perfil de bajada y el de subida reduce la ambigüedad dejada en el análisis del oxígeno disuelto por el método MicroWinkler (Sea-Bird, 2005).

Aunque el sensor SBE 43 presenta mayor estabilidad y no necesita calibraciones en laboratorio muy frecuentes, el tiempo entre calibraciones de los sensores utilizados en CICESE usualmente es de 12 a 18 meses.

Este informe tiene por objetivo principal describir el método estadístico para estimar los coeficientes de calibración *Soc* (Pendiente de la señal del oxígeno) y *Voffset* (Voltaje de la señal del sensor a oxígeno igual a cero). Estos y otros coeficientes son usados para el cálculo del oxígeno disuelto in mililitros por litro a partir del voltaje de salida del sensor de oxígeno (SBE 43). Pero *Soc* y *Voffset* son los que pueden mostrar mayor cambio temporal, por lo que podrá convenir estimar nuevos valores por los usuarios, entre calibraciones realizadas por el fabricante (Sea-Bird Electronics, INC; Sea-Bird en lo sucesivo).

Para aplicar esta técnica requerimos la concentración del oxígeno disuelto (ml l^{-1}) de muestras de agua, determinada a partir de la titulación por medio del método MicroWinkler y del voltaje de salida del sensor SBE 43, medido al mismo tiempo cuando las muestras fueron tomadas (Sea-Bird, 2002).

2. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

El algoritmo utilizado en el software provisto por Sea-Bird, para el cálculo del oxígeno disuelto en ml l^{-1} a partir del voltaje de salida del sensor SBE 43 es una ligera modificación al dado por Owens y Millard (1985). El algoritmo de Sea-Bird incorpora un término relacionado al desfase del voltaje producido por la señal con oxígeno igual a cero. Además, se requiere modificar el término *Boc*, debido a que el voltaje de salida del sensor SBE 43 se compensa por $e^{-0.03*T}$, p.ej., $tcor = -0.03$.

$$O_2 \text{ (ml l}^{-1}\text{)} = \left\{ Soc * \left(V + V_{offset} + tau * \frac{\partial V}{\partial t} \right) + Boc * e^{(-0.03*T)} \right\} * O_{xsat}(T, S) * e^{(tcor*T)} * e^{(pcor*p)} . \quad (1)$$

Donde:

V = Voltaje del sensor SBE 43 (volts).

$\frac{\partial V}{\partial t}$ = Derivada temporal del voltaje del sensor SBE 43 (volts s⁻¹).

T = Temperatura (°C).

S = Salinidad (ups).

P = Presión (dbars).

$O_{xsat}(T,S)$ = Saturación del oxígeno (ml l⁻¹), que se define como volumen del gas oxígeno a temperatura y presión estándar (STP), absorbido del aire saturado de humedad a la presión total de 1 atmósfera por unidad de volumen del líquido a la temperatura medida (Weiss, 1970).

Además de los coeficientes de calibración del sensor SBE 43 dados por el fabricante:

Soc = Pendiente de calibración del oxígeno.

Boc = Sesgo de la señal de oxígeno.

V_{offset} = Voltaje en condiciones de cero oxígeno.

tau = tiempo de respuesta del sensor de oxígeno.

$tcor$ = factor de corrección por temperatura residual.

$pcor$ = factor de corrección por presión.

El comportamiento del sensor SBE 43 en el laboratorio y en el océano sugiere que los resultados más precisos se obtienen asignando un valor de cero a los coeficientes Boc y tau . Con $tau=0$, eliminamos el término de corrección $tau * \frac{\partial V}{\partial t}$, cuya función es mejorar la respuesta lenta de la señal medida en regiones de gradientes grandes de oxígeno. Sin embargo, este término también amplifica el ruido residual de la señal, especialmente en regiones profundas, y se cree que esta consecuencia negativa enmascara las ganancias marginales en la respuesta de la señal (Sea-Bird, 2005).

La expresión (1) se reduce a:

$$O_2 \text{ (ml l}^{-1}\text{)} = \{ Soc * (V + V_{offset}) \} * O_{xsat}(T, S) * e^{(tcor*T)} * e^{(pcor*p)} . \quad (2)$$

Se espera que el comportamiento del voltaje del sensor SBE 43, sea lineal con respecto a la concentración del oxígeno. Las derivas normales de la calibración se manifiestan como una pérdida de la sensibilidad y es evidente en el cambio de la pendiente (Soc) y desfase (V_{offset}) en la relación lineal entre la concentración de oxígeno y el voltaje de salida.

Los coeficientes $tcor$ y $pcor$ corrigen respuestas secundarias pequeñas a la temperatura y presión respectivamente. Debido a que estos coeficientes presentan un cambio temporal muy lento, se pueden utilizar los coeficientes dados por el fabricante.

Considerando Boc y tau igual a cero, y definiendo

$$\phi = e^{(tcor*T)} * O_{xsat}(T, S) * e^{(pcor*p)} . \quad (3)$$

Podemos escribir la ec. (2) como

$$O_2 \text{ (ml l}^{-1}\text{)} = Soc * (V + V_{offset}) * \phi . \quad (4)$$

Ahora reordenamos la ec. (4) de la forma

$$\Psi = \frac{O_2 \text{ (ml l}^{-1}\text{)}}{\phi} = Soc * (V + Voffset) = M * V + B. \quad (5)$$

Los parámetros Soc y Voffset se obtienen mediante la regresión lineal usando la concentración de las muestras tituladas por el método Microwinkler dividida por ϕ , como la variable dependiente y el voltaje del sensor SBE 43 como la variable independiente.

El resultado de resolver 5 nos da:

$$Soc = M \text{ y } Voffset = B / M.$$

3. PROCEDIMIENTO

A partir de este capítulo se utilizarán los nombres en inglés del software, módulos y variables que utiliza Sea-Bird, para facilitar la descripción del procedimiento.

3.1. Extracción de las variables medidas por el CTD

Extraer la presión, temperatura, salinidad, saturación de oxígeno y el voltaje del sensor SBE 43, al tiempo en que las botellas Niskin cerraron para obtener las muestras de agua de mar.

Iniciar el Software **SBE Data Processing** (Sea-Bird, 2003). Seleccionar el modulo Conversión de datos (*Data Conversion*). Seleccionar el archivo de configuración, en donde se encuentran los coeficientes de calibración dados por el fabricante (.con) con el cual se adquirieron los datos (.dat o .hex) en la pestaña Configuración de Archivos (File Setup). Entrar a la pestaña Configuración de los datos (*Data Setup*), escoger convertir datos a partir (*Convert data from*) del perfil de bajada y subida (*upcast and downcast*) y generar tipo de archivos (*Create file types*) a generar archivos de botellas únicamente (*Create bottle [.ros] file only*).

El módulo *Data Conversion* debe saber cuando ocurre el cierre de la botella Niskin, para extraer los datos concurrentes al cierre de la botella. Seleccionar una fuente apropiada de búsqueda de un rango de datos (*Source of scan range data*), dependiente del sistema CTD utilizado y como se configuró la muestreadora de agua (Roseta) para cerrar las botellas.

Los CTD utilizados en CICESE son del tipo SBE *9plus*, en los que la corriente de datos se marca con un bit de confirmación (*bottle confirm bit*), cada vez que una botella se dispara o cierra. Si se utiliza el programa SEASAVE para operar la roseta, este genera un archivo (.bl) con el rango de datos correspondiente a los disparos durante el lance de CTD.

Como todos los sensores del CTD, el sensor SBE 43 tiene una respuesta temporal finita a cambios en la concentración del oxígeno disuelto de la columna de agua, la que generalmente es del orden de 6 segundos. Por esta razón, un buen procedimiento de muestreo nos dicta que debemos parar el paquete instrumentado, el tiempo suficiente para que todos los sensores estén en equilibrio con el agua circundante antes de cerrar las botellas. Un tiempo adecuado de equilibrio es 5 a 6 veces el tiempo de respuesta del sensor más lento, es decir, de 30 a 36 segundos.

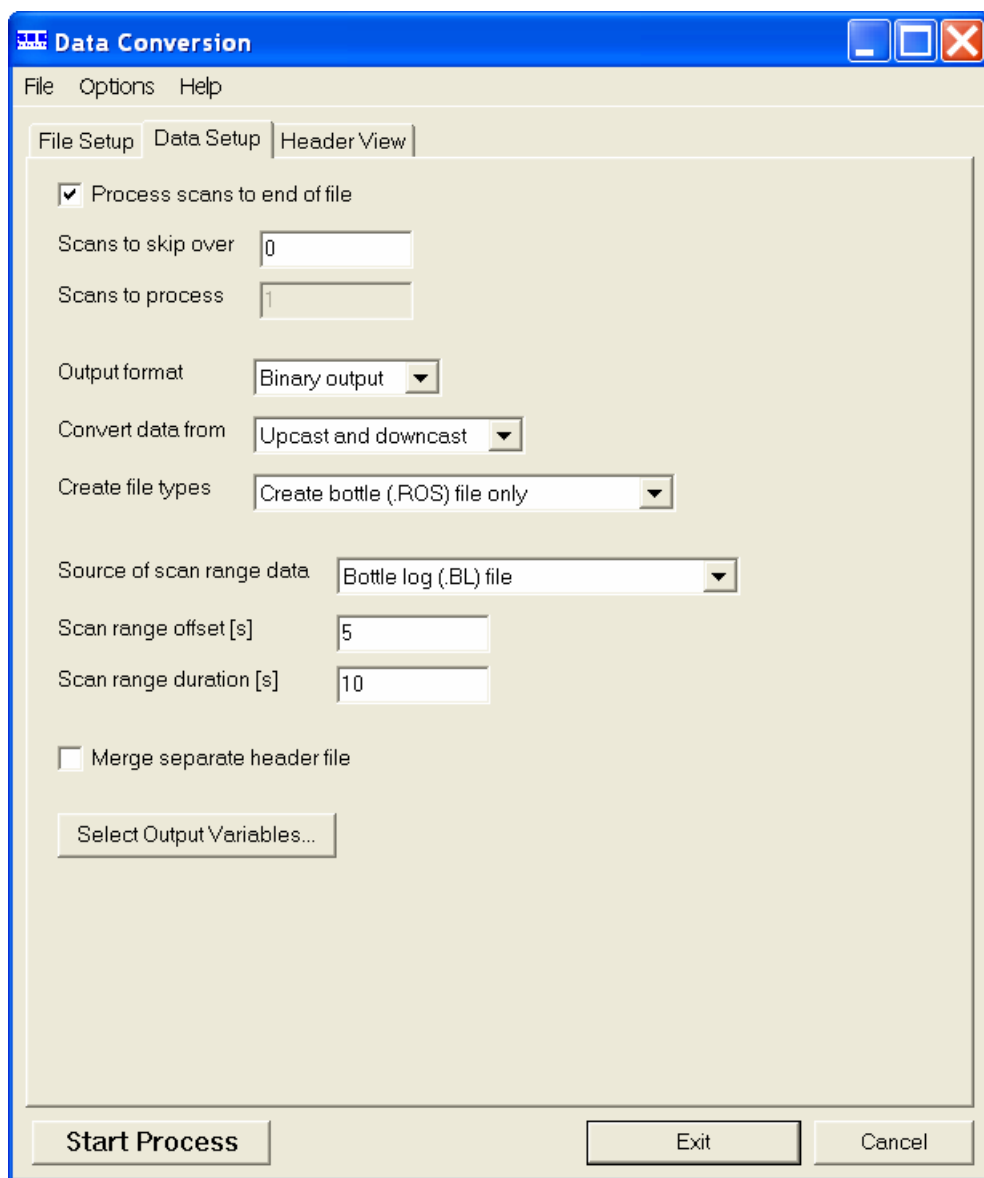


Figura 1. Ventana de diálogo del módulo conversión de datos (*Data Conversion*).

Como se muestra en la Figura 1, el software empezará a extraer datos 5 segundos antes de cada cierre y extraerá 10 segundos de datos. Note que este último valor es mayor que los del tiempo de respuesta del SBE 43 (6 segundos). Debido a que se extraerán 5 segundos de datos después del tiempo de cierre de la botella, el paquete instrumentado deberá permanecer inmóvil por al menos este tiempo. Para estimar Soc y $Voffset$ se necesitan las variables presión, temperatura, salinidad, saturación de oxígeno ($ml\ l^{-1}$), voltaje del oxígeno SBE 43 y la concentración del oxígeno disuelto obtenida por titulación de las muestras de agua de mar con el método MicroWinkler. En el mismo módulo se escogen las variables de salida (*Select Output Variables*) y se agregan cada uno de los parámetros requeridos (Figura 2).

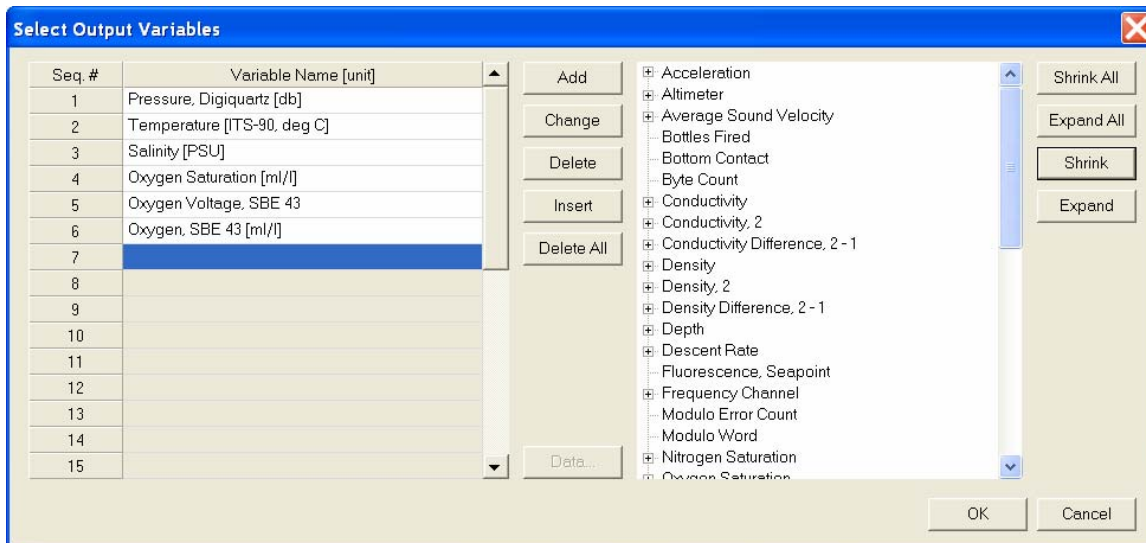


Figura 2. Ventana de diálogo para escoger las variables a convertir.

A partir de este proceso, el archivo *.ros* contiene 10 segundos de datos centrados en el momento en que la botella se cerró y para cada cierre de botellas.

3.1.1. Generación de las variables promediadas

Procesar el módulo promedio de variables (*Rossette Summary*) del software SBE Data Processing. *Rossette Summary* calcula el promedio y la desviación estándar de las variables seleccionadas en el módulo *Data Conversion*. Seleccionar los archivos *.con* y *.ros* apropiados en la pestaña *File Setup*. Seleccionar *Data Setup* y seleccionar el botón *Select Averaged Variables*, la Figura 3 muestra la ventana de diálogo.

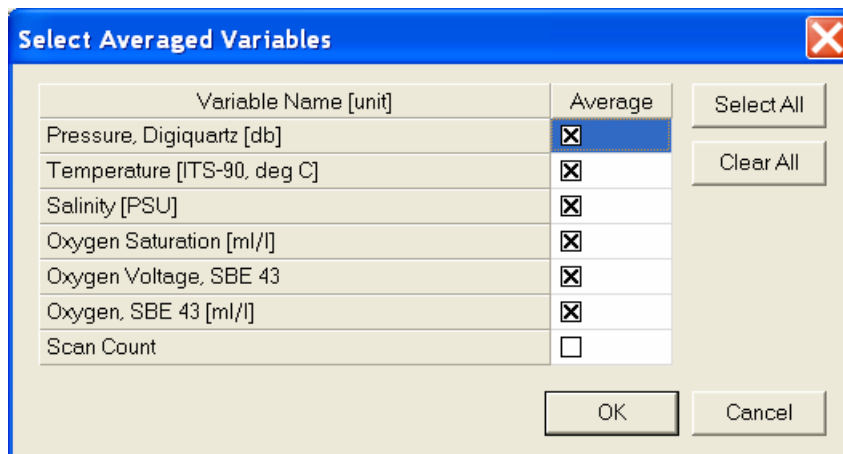


Figura 3. Ventana de diálogo de selección de variables a promediar (*Select Averaged Variables*).

Después de seleccionar todas las variables, seleccionar OK para regresar a la pestaña de *Rosette Summary Data Setup*. Entonces, iniciar el proceso (*Start Process*) para generar una tabla por cada archivo con la extensión *.bt1*.

3.2. Cálculo de los coeficientes *Soc* y *Voffset*

1.- Crear una tabla con los archivos *.btl*, los que contienen el promedio de la presión, temperatura, salinidad, saturación de oxígeno y voltaje del SBE 43, para cada uno de los niveles muestreados con la roseta. Añadir el oxígeno disuelto obtenido por el método MicroWinkler.

2.- Calcular el parámetro ϕ por medio de la expresión 6, utilizando *tcor* y *pcor* dados en la hoja de calibración por Sea-Bird

$$\phi = Oxsat * e^{(T*tcor+P*pcor)} \quad (6)$$

Donde: *Oxsat* es la saturación de oxígeno, T la temperatura y P la presión del agua de mar.

3.- Calcular el parámetro Ψ

$$\Psi = \frac{O_2W}{\phi} \quad (7)$$

Donde: O_2W es el oxígeno disuelto calculado por el método MicroWinkler.

4.- Calcular la regresión lineal con Ψ como la variable dependiente y el voltaje (V) del sensor SBE 43 como la variable independiente.

La pendiente (M) y la intersección (B) resultantes de la regresión lineal son utilizadas como sigue:

Soc = M y *Voffset*= B/M. Son los coeficientes nuevos para ingresar en el archivo de configuración correspondiente.

4. RESULTADOS

4.1. Aplicación de la técnica a datos de IMECOCAL

Durante la campaña IMECOCAL 0501/02 se analizaron muestras discretas de agua para determinar la concentración de oxígeno disuelto por el método MicroWinkler (Marine Technician's Handbook, 1971). Las muestras se tomaron de botellas Niskin montadas en una Roseta SBE, durante el ascenso de cada lance (la Roseta y el CTD dentro del mismo armazón protector). En la Tabla I se presentan datos de 8 lances de CTD realizados en la campaña 0501/02 (de un total de 105 lances con 725 muestras). La Tabla I incluye las variables muestreadas por el CTD, variables calculadas por medio del Software SBEDP y variables obtenidas por medio de las expresiones 6 y 7 dadas en el Capítulo 3.2.

Tabla I. Algunos datos empleados para el cálculo de la regresión lineal.

No. de lance	Estación	Presión [db]	T [°C]	S [ups]	V [volt]	Oxsat [ml l ⁻¹]	ϕ	O ₂ ctd [ml l ⁻¹]	O ₂ winkler [ml l ⁻¹]	Ψ
1	100.30	2.0	16.241	33.3182	2.7836	5.60603	5.7272	5.24510	5.51076	0.9622
1	100.30	11.8	16.113	33.3176	2.7763	5.62027	5.7484	5.24880	5.65144	0.9831
1	100.30	52.1	13.301	33.2153	2.3725	5.95395	6.1006	4.61018	4.99104	0.8181
1	100.30	100.6	11.141	33.4961	1.7936	6.22202	6.3991	3.36902	3.54711	0.5543
1	100.30	151.2	10.777	33.9612	1.3461	6.25277	6.4718	2.25032	2.49625	0.3857
1	100.30	201.0	10.187	34.1154	1.1618	6.32766	6.5884	1.80648	1.84872	0.2806
2	100.32	2.4	16.089	33.3060	2.7719	5.62334	5.7441	5.23503	5.58990	0.9732
2	100.32	8.6	16.078	33.3059	2.7677	5.62452	5.7500	5.23096	5.63555	0.9801
2	100.32	49.3	14.799	33.2622	2.4908	5.77202	5.9234	4.74585	3.28587	0.5547
2	100.32	100.2	11.840	33.5481	1.6791	6.12730	6.3071	3.02887	3.27527	0.5193
2	100.32	149.5	10.967	33.8583	1.3909	6.23121	6.4495	2.35756	2.34551	0.3637
2	100.32	198.4	10.035	34.1674	1.1207	6.34673	6.6046	1.70261	1.89622	0.2871

Tabla I, continuación.

3	100.35	2.3	16.271	33.3265	2.7681	5.60233	5.7239	5.20677	1.98874	0.3474
3	100.35	9.5	16.177	33.3181	2.7627	5.61304	5.7397	5.20948	5.61421	0.9781
3	100.35	45.3	15.609	33.3178	2.6629	5.67680	5.8287	5.06335	5.34137	0.9164
3	100.35	98.8	12.191	33.6355	1.5514	6.07851	6.2585	2.68477	3.02517	0.4834
3	100.35	143.3	11.626	34.0682	1.1676	6.13535	6.3505	1.75223	1.84656	0.2908
3	100.35	198.0	9.920	34.1041	1.2792	6.36549	6.6228	2.12812	2.30051	0.3474
4	100.40	1.8	16.127	33.3233	2.7575	5.61843	5.7389	5.19737	5.64700	0.9840
4	100.40	11.9	16.094	33.3187	2.7531	5.62224	5.7503	5.19767	5.59104	0.9723
4	100.40	51.9	15.328	33.2929	2.6426	5.70974	5.8656	5.04989	5.48627	0.9353
4	100.40	101.4	10.730	33.3741	1.9430	6.28250	6.4586	3.78837	4.02741	0.6236
4	100.40	149.5	10.117	33.8571	1.4751	6.34789	6.5631	2.62299	2.95222	0.4498
4	100.40	201.8	9.835	34.1634	1.1559	6.37505	6.6354	1.80447	2.06415	0.3111
4	100.40	1203.8	3.655	34.5152	0.6587	7.34933	8.6874	0.63766	0.84955	0.0978
5	100.45	2.0	15.858	33.1683	2.7507	5.65388	5.7732	5.21478	5.58406	0.9672
5	100.45	10.3	15.859	33.1677	2.7473	5.65375	5.7796	5.21255	5.63835	0.9756
5	100.45	12.6	15.859	33.1673	2.7461	5.65382	5.7814	5.21152	3.11691	0.5391
5	100.45	51.3	13.691	33.0230	2.6822	5.91315	6.0612	5.32603	5.74369	0.9476
5	100.45	102.9	10.404	33.4405	1.8896	6.32473	6.5005	3.67585	2.89571	0.4455
5	100.45	135.8	10.015	33.8043	1.5069	6.36420	6.5669	2.70861	2.78712	0.4244
5	100.45	147.4	10.024	33.8947	1.4450	6.35937	6.5723	2.54790	2.78712	0.4241
5	100.45	200.7	9.361	34.1272	1.2329	6.44382	6.7019	2.03076	2.32967	0.3476
5	100.45	1206.3	3.535	34.5231	0.6707	7.37087	8.7144	0.68202	0.79109	0.0908
8	100.55	2.0	15.486	33.0462	2.7563	5.70023	5.8177	5.27057	4.83268	0.8307
8	100.55	21.3	15.269	33.1178	2.7666	5.72264	5.8542	5.32915	4.38420	0.7489
8	100.55	51.8	14.482	33.0963	2.6881	5.81526	5.9674	5.25164	5.00957	0.8395
8	100.55	100.4	10.868	33.3935	1.9005	6.26291	6.4387	3.66642	3.92051	0.6089
8	100.55	150.9	9.460	33.8641	1.5027	6.44044	6.6543	2.73562	3.06239	0.4602
8	100.55	200.4	8.956	34.0833	1.2754	6.50425	6.7609	2.16508	2.45035	0.3624
8	100.55	1200.3	3.557	34.5233	0.6707	7.36685	8.7029	0.68096	0.98269	0.1129
9	100.60	2.2	16.163	33.3120	2.7472	5.61485	5.7358	5.17072	5.69480	0.9929
9	100.60	9.0	16.160	33.3246	2.7464	5.61481	5.7410	5.17363	5.50296	0.9585
9	100.60	20.1	15.998	33.3229	2.7294	5.63292	5.7669	5.15909	3.59611	0.6236
9	100.60	48.5	15.809	33.3251	2.7093	5.65398	5.8093	5.15200	4.44363	0.7649
9	100.60	99.6	10.618	33.4978	1.7841	6.29293	6.4668	3.38247	3.99179	0.6173
9	100.60	145.9	9.696	33.9172	1.4267	6.40463	6.6149	2.51702	2.91335	0.4404
9	100.60	199.0	9.085	34.1242	1.1994	6.48376	6.7394	1.95241	2.40183	0.3564
9	100.60	685.5	5.141	34.3885	0.5543	7.09343	7.8334	0.24391	5.36168	0.6845
9	100.60	2672.0	1.700	34.6607	0.9801	7.71336	11.0882	2.25989	2.54658	0.2297
10	103.60	1.9	15.901	33.1347	2.7424	5.65019	5.7697	5.19225	5.53401	0.9592
10	103.60	2.0	15.899	33.1351	2.7438	5.65037	5.7699	5.19571	5.53401	0.9591
10	103.60	2.2	15.894	33.1334	2.7437	5.65100	5.7707	5.19598	5.53401	0.9590
10	103.60	19.2	15.523	33.0974	2.7418	5.69427	5.8254	5.24388	5.37032	0.9219
10	103.60	39.6	15.163	33.0473	2.7223	5.73729	5.8829	5.25247	5.15694	0.8766
10	103.60	90.2	12.001	33.1780	2.3869	6.12052	6.2929	4.80040	5.15309	0.8189
10	103.60	140.6	9.410	33.5756	1.8233	6.45950	6.6643	3.59634	3.85188	0.5780
10	103.60	176.7	8.925	33.8833	1.4774	6.51712	6.7523	2.70950	2.97976	0.4413

Antes de calcular la regresión lineal, y con el propósito de descartar observaciones erróneas, efectuamos la revisión a las mediciones del sensor de oxígeno del CTD (calculadas con los coeficientes de calibración por el fabricante en julio del 2004), siguiendo el mismo procedimiento iterativo dado por Millard (1982) el cual consiste en lo siguiente:

1°. Se calculan las diferencias de oxígeno disuelto entre la concentración determinada por el CTD y el valor determinado por el método MicroWinkler.

2°. Se obtienen estadísticas básicas de los residuales, las que se muestran en la Tabla II.

3°. Con el propósito de descartar observaciones erróneas, p. ej. muestras mal tomadas o niveles de profundidad erróneamente registrados (renglones sombreados en la Tabla I), se elimina cualquier valor de titulación con una diferencia absoluta que exceda por 2.8 veces la desviación estándar obtenida en todas las estaciones.

4°. Se repiten sucesivamente los dos pasos anteriores hasta que todos los valores de titulación a tomarse en cuenta no difieran por más de 2.8 desviaciones estándar con los del CTD.

5°. Por último con los datos de oxígeno disuelto determinado por el método MicroWinkler se calcula el parámetro Ψ , y con Ψ y el voltaje de salida del sensor SBE 43 se calcula la recta de regresión.

Tabla II. Estadísticas de las diferencias entre la concentración de oxígeno disuelto determinado por el método MicroWinkler y el calculado por el CTD.

No. de muestras	Mínimo [ml l ⁻¹]	Máximo [ml l ⁻¹]	Promedio [ml l ⁻¹]	Desviación Estándar [ml l ⁻¹]
594	-0.4721	0.4827	-0.0445	0.1728

En la Figura 4, se presentan los datos de Ψ contra el voltaje del sensor SBE 43, incluyendo la recta de la regresión lineal.

Dando como resultado la pendiente ó coeficiente de regresión M y la intersección B :

$$M = 0.4143, B = -0.1745, \text{ y}$$

Por lo tanto, los nuevos coeficientes $Soc = M = 0.4143$ y $V_{offset} = B/M = -0.4213$.

Estos últimos valores corresponden al sensor de oxígeno n/s 0271 que fue utilizado en todos los lances realizados durante la campaña IMECOCAL 0501/02. El enjambre de valores con voltaje alto corresponden a valores de los primeros 50 db de presión, una capa de la columna de agua con mucha estructura.

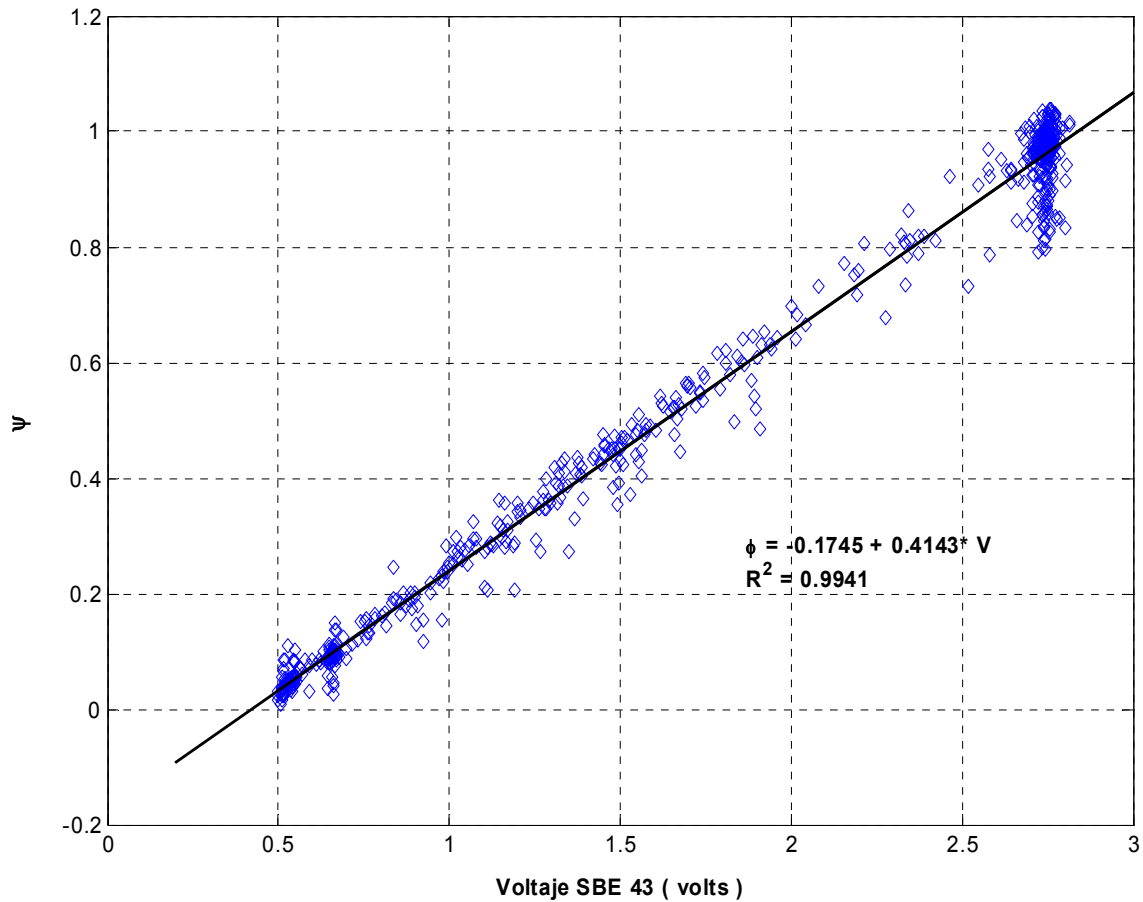


Figura 4. Diagrama de dispersión entre el voltaje del SBE 43 y el parámetro Ψ . Se muestra el ajuste lineal resultado de la ecuación 5 con un coeficiente de correlación $R^2=0.9941$.

En la Figura 5 se presenta una comparación entre la calibración original y la propuesta en este trabajo. Se puede observar que se reduce el sesgo (la pendiente) hacia valores negativos y también hay una cierta reducción de la dispersión.

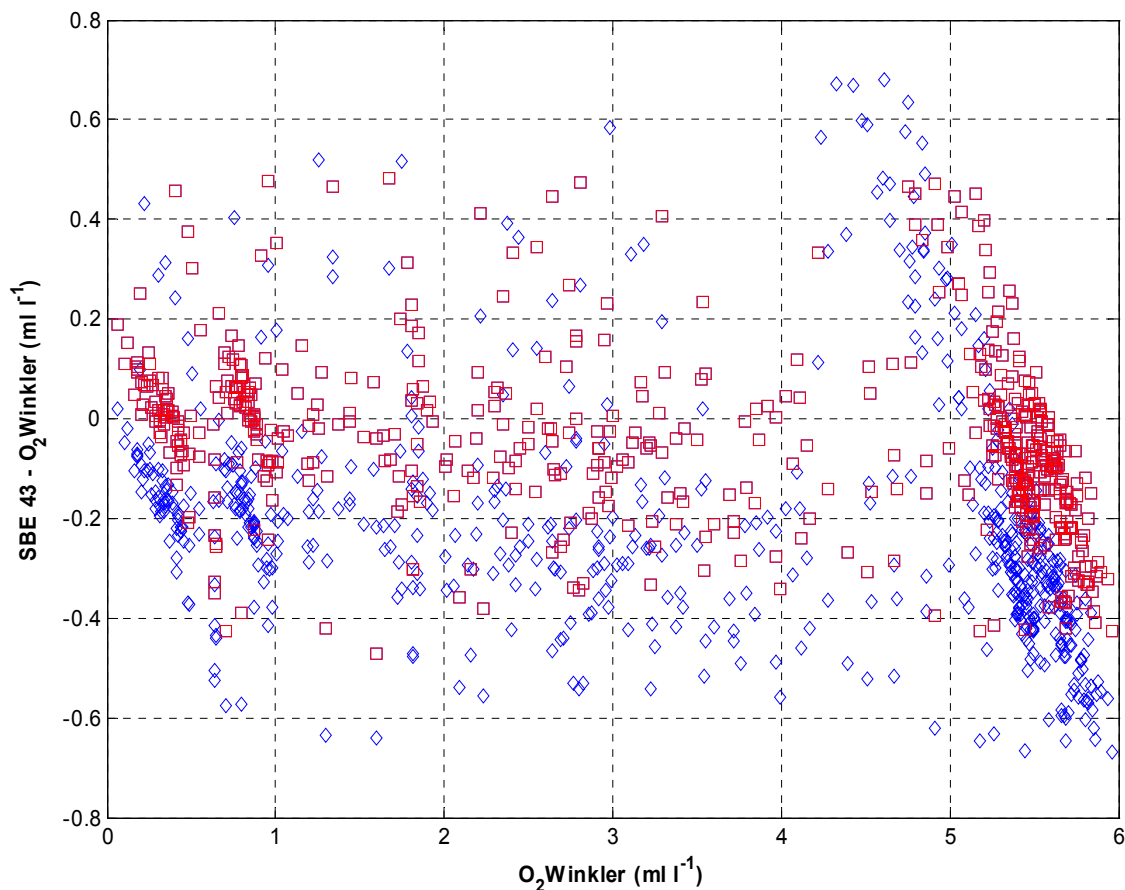


Figura 5. Diagrama de dispersión de las diferencias entre el oxígeno disuelto del SBE 43 y el calculado por medio de la titulación MicroWinkler, calibración original (diamantes) y calibración con los nuevos coeficientes obtenidos en este trabajo (cuadrados).

5. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

Se rechazaron un poco más del 18 % de las muestras discretas tomadas en IMECOCAL 0501/02. Por experiencia personal en el procesamiento de datos de otras campañas realizadas en CICESE, considero que las causas principales por las cuales se eliminan datos son:

1.- Muestras mal tomadas por las condiciones que presenta el mar al tiempo de efectuar la ordeña del agua de las botellas.

2.- Muestras contaminadas por utilización frecuente de matraces mal lavados para titular las muestras.

3.- No permitir la estabilización del sensor de oxígeno con el agua circundante.

Se sugiere:

1º. Tomar en cuenta los tres puntos anteriores al efectuar las campañas oceanográficas.

2º. Aplicar la calibración con los coeficientes Soc y $Voffset$ derivados en este trabajo, para corregir los datos de Oxígeno disuelto de la campaña IMECOCAL 0501/02.

3º. Calibrar el sensor SBE 43 según lo indique el manual de mantenimiento.

4°. En caso de no poder realizar la calibración del sensor SBE 43 cuando corresponda, se recomienda aplicar esta técnica para efectuar la calibración.

5°. Si se desean disminuir las diferencias entre el oxígeno disuelto del SBE 43 y el calculado por medio de la titulación MicroWinkler, se requiere disminuir el número de desviaciones estándar impuesto en el proceso iterativo aplicado en 4.1.

6. AGRADECIMIENTOS

Los datos de oxígeno disuelto corresponden a la campaña oceanográfica IMECOCAL 0501/02 financiada por el proyecto CONACyT # SEP-2003-CO2-42569, **Mecanismos y escalas de acoplamiento físico-biológico en el ecosistema pelágico de la región sureña de la Corriente de California**, así como con presupuesto otorgado a CICESE a través de la División de Oceanología.

En forma especial se agradece la colaboración del grupo científico participante en la campaña IMECOCAL 0501/02. Al M.C. José M. Robles Pacheco y a los Drs. Manuel López Mariscal y José Gómez por la lectura y corrección del manuscrito.

7. REFERENCIAS

- Carlson, J. Development of an Optimized Dissolved Oxygen Sensor for Oceanographic Profiling. *International Ocean Systems*, Volume 6, Number 5, 4 pp, September/October 2002.
- García, C. J., E. Aguirre H., D. Loya S., C. Bazán G., J.T. Campos A. y G. Gaxiola C. Hidrografía en la zona sureña del Sistema de la Corriente de California, Campaña Imecocal 0004. B/O Francisco de Ulloa. Abril 04 – 23 de 2000. *Comunicaciones Académicas*, CICESE. Informe Técnico **CTECT20012**, 119 pp, 2001.
- Greene, M. W., R. D. Gafford and D. G. Rohrbaugh. A continuous profiling, deep-submersible, dissolved-oxygen monitor. *Mar. Technol. Soc. V.*, 2, 1485-1502, 1970.
- Marine Technicians Handbook. Oxygen Analysis. *Sea Grant Publication*, 17, 27 pp, 1971.
- Millard, R. C., Jr. CTD Calibration and data processing techniques at WHOI using the 1978 practical salinity scale. *Proc. Int. STD conference and Workshop, La Jolla, Mar. Tech. Soc.*, 19 pp, 1982.
- Owens, W. B. y R. C. Millard Jr. A new algorithm for CTD oxygen calibration. *Jour. Phys. Oceanogr.*, 15, 621-631, 1985.
- Sea-Bird Electronics, INC., Application note no. 64-2, SBE 43 Dissolved Oxygen Sensor Calibration using Winkler Titrations, 6 pp, 2002.
- _____, SBE Data Processing Software v. 5.28f., 2003.
- _____, Application note no. 64, SBE 43 Dissolved Oxygen Sensor, 4 pp, Rev. May, 2005.