

# МЕТРОЛОГІЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ГАЗОАНАЛІТИЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ

**Л. Мошковська**, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, доцент,  
**В. Приміський**, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, доцент,  
**І. Ніколаєв**, асистент,  
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м. Київ

#### МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Л. Мошковская, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент,  
В. Примиский, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент,  
И. Николаев, ассистент,

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», г. Киев

#### METROLOGY MAINTENANCE FOR THE GAZ ANALYTICAL MEASURING

L. Moshkovska, Candidate of Chemical Sciences, Senior Scientist, Associate Professor,  
V. Prymskiyi, Candidate of Technical Sciences, Senior Scientist, Associate Professor,  
I. Nikolaiev, Assistant,

National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv

У статті розглянуто особливості розроблення технічних засобів метрологічного забезпечення газоаналітичних вимірювань. Представлена схема передавання розміру мольної частки компонентів у газових середовищах від державного первинного еталону до робочих газоаналізаторів. Наведено аналіз нормативних документів, розкрито технічні й метрологічні характеристики технічних засобів метрологічного забезпечення газоаналізаторів для екологічних задач: стандартних зразків складу повітряних газових сумішей, генераторів газових сумішей.

## ВСТУП

Підвищення природоохоронних вимог до складу та концентрації димових газів підприємств, екологічний моніторинг атмосферного повітря, контроль повітря робочої зони, вимірювання викидів автотранспорту та енергетичних установок, управління технологічними процесами обумовлює необхідність застосування високоточних газоаналізаторів (ГА). Використовуються автоматичні та ручні ГА, стаціонарні та переносні,



Л. Мошковська



В. Приміський



І. Ніколаєв

безперервної та періодичної дії, на різних фізичних та хімічних методах, з різним представленням результатів вимірювань. Для контролю метрологічних характеристик ГА під час випробувань, метрологічної атестації та повірки використовують еталонні засоби вимірювальної техніки, технічні засоби метрологічного забезпечення, які забезпечують єдність вимірювань в газоаналітичній техніці та представлення результатів вимірювань відповідно до вимог міжнародних та національних стандартів [1]. Похибка отриманої кількісної інформації ГА визначається застосованими технічними засобами метрологічного забезпечення.

**ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ**

Створення методів та технічних засобів метрологічного забезпечення ГА є самостійним науково-технічним напрямком в екологічному приладобудуванні. Розробляння, експлуатація газоаналізаторів вимагає обов'язкового градуювання з використанням газових сумішей. При ГА вимірюваннях проводиться звірення вимірюваного складу газу з мірою — повірочною газовою сумішшю (ПГС) певного складу. Похибка вимірювання ГА обумовлюється похибкою ПГС, яка використовується при градуюванні. Еталонні ПГС необхідні різної номенклатури.

Вимірювання кількості шкідливих викидів та показників навколишнього середовища зумовлює необхідність наявності широкої номенклатури ПГС для градуювання та повірки газоаналізаторів у діапазоні від мікроконцентрацій до макроконцентрацій. Такі вимоги обумовлюють дослідження та використання різних методів для створення необхідних технічних засобів метрологічного забезпечення для будь-якої із задач екологічних ГА вимірювань [2].

**МЕТРОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ГА ВІМІРЮВАНЬ**

Для отримання якісних та достовірних результатів ГА вимірювань розробляння ГА та технічних засобів метрологічного забезпечення (ТЗМЗ) проводиться згідно з повірочною схемою, яка установлює систему передачі розміру одиниці фізичної величини, а саме метрологічну підпорядкованість засобів вимірювальної техніки (ЗВТ), їх похибок.

ТЗМЗ повинні забезпечувати градуювання робочих ГА, їх державні випробування, державну метрологічну атестацію, повірку, калібрування при випуску з виробництва та в експлуатації, при зберіганні, після ремонту.

Метрологічні і технічні характеристики засобів вимірювання повинні відповідати вимогам [3—9] тощо.

Відповідно до вимог приведених нормативних документів співвідношення границі допустимої похибки робочого ЗВТ (ГА) та похибки еталонних ЗВТ і ПГС повинні бути 3:1 (допускається 2:1).

Для забезпечення єдності ГА вимірювань в Україні у 2003 році в Укрметртестстандарті було розроблено Державний первинний еталон одиниці молярної частки компонентів у газових середовищах. Еталон забезпечує створення та зберігання одиниці молярної частки 33 газових компонентів в діапазоні значень молярної частки від  $1,0 \cdot 10^{-7}$  до 99,9%. У складі еталону 135 первинних еталонних газових сумішей [10].

Метрологічні та технічні характеристики Державного первинного еталону одиниці молярної частки компонентів у газових середовищах відповідають рівню національних стандартів провідних країн світу. На рис. 1 представлена Державна повірочна схема для засобів вимірювання вмісту компонентів у газових середовищах згідно з [6].

Основними робочими еталонами, які використовуються для контролю метрологічних характеристик

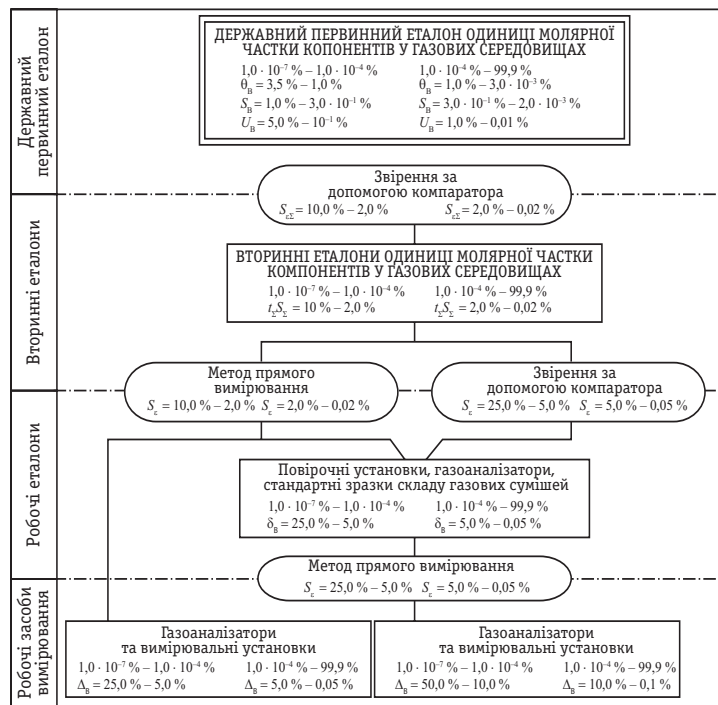


Рис. 1. Державна повірочна схема для засобів вимірювання вмісту компонентів у газових середовищах

$\Delta_b$  — границі допустимої відносної похибки,  $\delta_b$  — відносна похибка,  $\theta_b$  — границя невиключеної систематичної відносної похибки еталона,  $S_b$  — відносне середнє квадратичне відхилення (СКВ) результату вимірювання,  $S_{\Sigma}$  — відносне СКВ результату вимірювання під час передавання розміру одиниці від первинного еталона вторинному еталону,  $S_c$  — відносне СКВ випадкової похибки засобу і методу передавання розміру одиниці,  $t_{\Sigma} S_{\Sigma}$  — довірча границя відносної похибки вторинного еталона з довірчою ймовірністю 0,99,  $U_b$  — відносна розширена невизначеність

Технічні характеристики	Типи генераторів	
	ГР03М	655 ГР05
Нормований компонент	NO, NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CH <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	NO, NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CH <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Робочий тиск, кПа	40 ± 5	20 ± 5
Похибка коефіцієнту розведення, %	± 3	± 2
Габаритні розміри, мм	315 × 175 × 215	300 × 130 × 190
Маса, кг	≤ 6	≤ 4

при екологічних газоаналітичних вимірюваннях, є ПГС — стандартні зразки складу — газові суміші, приготовані у балонах під тиском, які випускаються згідно з [11].

Згідно з державною повірочною схемою для засобів вимірювання вмісту компонентів у газових середовищах ПГС, як засоби вимірювання, виконують функції первинних, вторинних і робочих еталонів. Компонентний склад і метрологічні характеристики первинних еталонних газових сумішей (ПЕГС) наведено у ДСТУ 3214, вони входять до складу державного первинного еталона одиниці молярної частки компонентів і використовуються лише для передавання розміру одиниці молярної частки компонентів вторинних еталонних газових сумішей (ВЕГС) і міжнародних звірянь первинних еталонів.

ВЕГС використовуються для передавання розміру одиниці молярної частки компонентів робочим еталонним газовим сумішам (РЕГС) методом звіряння за допомогою компаратора і повірки особливо точних робочих засобів вимірювання.

Випускається ВЕГС різного компонентного складу (близько 135 ПГС).

РЕГС випускають організації, які мають вторинні еталони одиниці молярної частки компонентів, затверджені в установленому порядку за [12]. Їх використовують для повірки робочих засобів вимірювання методом прямого вимірювання. Випускається понад 600 типів ПГС.

**ГЕНЕРАТОРИ ПОВІРОЧНИХ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ**

У деяких випадках ПГС потрібного складу не можуть бути приготовані у балонах під тиском через певні фізичні обмеження. Наприклад, деякі компоненти ПГС можуть конденсуватися за умов використання, якщо їх параметри стану будуть близькими до стану насичення. З іншого боку, компоненти можуть бути абсорбовані стінками балону, особливо це стосується ПГС з малим вмістом визначуваних компонентів, або ПГС не можуть зберігати свій склад за рахунок взаємодії компонентів газової суміші, що знаходяться в балоні.

За відсутності потрібних ПГС у балонах під тиском використовують генератори газових сумішей, які дозволяють готувати ПГС безпосередньо на місці їх використання. Окрім того, генератори викорис-

товують за необхідності отримання багатьох значень вмісту компонентів ПГС, наприклад, для дослідження характеристик ГА в усьому діапазоні вимірювань, а також для забезпечення більшої зручності під час виконання робіт на місцях експлуатації ГА та ГС.

Для приготування ПГС на рівні мікроконцентрацій широко використовуються генератори ГР 03М, які випускались серійно за [13] і були внесені до реєстру СРСР (№11591-88) [14].

Залежності від нормованого газового компоненту генератори мають своє виконання:

- 344 ГР03М — для приготування ПГС з NO;
- 623 ГР03М — для приготування ПГС з CH<sub>4</sub> та C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>;
- 645 ГР03М — для приготування ПГС з NO та NO<sub>2</sub>;
- 667 ГР03М — для приготування ПГС з SO<sub>2</sub>;
- 666 ГР03М — для приготування ПГС з H<sub>2</sub>S

Генератори різних типів (близько 200 шт.) знаходяться в експлуатації понад 20 років та забезпечують перевірку характеристик ГА. Вони періодично проходять сервісне обслуговування та повірку. Але генератори ГР03М вже не випускаються серійно і підлягають модернізації. У 2007 році до Державного реєстру засобів вимірювальної техніки України за номером У 2546-07 занесено генератор 655 ГР05, який розробив та випускає ЗАТ «Укрналіт» [15, 16].

Основні технічні характеристики генераторів ГР03М та 655 ГР05 представлено у таблиці.

Принцип дії генератора 655 ГР05 — капілярний, РЕГС (ВЕГС) подається через один з десяти наявних капілярів, або їх комбінацію, через окремий капіляр подається газ-розріджувач. Потоки газів проходять через капіляри за умов постійної різниці тиску на вході та виході капілярів. Вміст повірочного компо-



Рис. 2. Генератор 655 ГР05

нента у приготуваній газовій суміші визначається його вмістом у РЕГС (ВЕГС) та співвідношенням об'ємної витрати РЕГС (ВЕГС) та газу-розріджувача. Витрата газу-розріджувача є постійною, а витрата РЕГС (ВЕГС) регулюється за допомогою клапанів, які направляють її потік через певні капіляри або їх комбінацію.

Вміст повірочного компонента ( $C_{ПГС}$ ) у ПГС обчислюють за формулою:

$$C_{ПГС} = \frac{C_{ГС}}{K}, \text{ мг/м}^3, \quad (1.1)$$

де  $C_{ГС}$  — вміст повірочного компонента в РЕГС (ВЕГС);  $K$  — коефіцієнт розведення, який визначають для кожного капіляра та їх комбінацій під час градування генератора.

Із використанням генератора можливе приготування ПГС з такими повірочними компонентами: оксид азоту ( $\text{NO}$ ); діоксид азоту ( $\text{NO}_2$ ); діоксид сірки ( $\text{SO}_2$ ); сірководень ( $\text{H}_2\text{S}$ ); метан ( $\text{CH}_4$ ); пропан ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ); діоксид вуглецю ( $\text{CO}_2$ ); аміак ( $\text{NH}_3$ ); кисень ( $\text{O}_2$ ); водень ( $\text{H}_2$ ); етан ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ). Перелік газів може бути доповнено відповідно до замовлення.

Основні метрологічні характеристики: діапазон коефіцієнтів розведення — від 20 до 2500, границі допустимого відносного відхилення коефіцієнтів розведення від номінального значення  $\pm 2\%$ , об'ємна витрата ПГС на виході генератора — не менше  $1,5 \text{ дм}^3/\text{хв}$ .

Як джерело газу-розріджувача для роботи генераторів ПГС потрібне чисте повітря («нульовий» газ). «Нульовий» газ використовується також для повірки нульових позначень ГА пріоритетних забруднювачів атмосферного повітря ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{SO}_2$ ).

Сьогодні повірочні «нульові» газові суміші для забезпечення ГА атмосферних концентрацій у балонах під тиском в Україні не випускаються. ЗАТ «Украналіт» розроблено генератор, який дозволяє отримувати чисте «нульове» повітря в необхідній кількості для заміни балонів [17].

Норма залишкової концентрації домішок в очищеному повітрі визначається з вимог до ГА. Концентрація домішок в «нульовому» газі повинна складати не більше ( $\text{мг/м}^3$ ): для  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  — 0,005, для  $\text{CO}$  — 0,1, для  $\text{SO}_2$  — 0,005, для  $\sum \text{C}_n\text{H}_m$  — 0,1.

На рис. 3 представлено зовнішній вигляд генератора 955 ГЧ05.

Безбалонний генератор 650ГС 01, призначений для приготування бінарних газових сумішей повірочного компоненту (оксиду азоту, діоксиду азоту, діоксиду сірки, оксиду вуглецю, метану) з «нульовим» (очищеним) повітрям, забезпечує діапазон масових концентрацій ГА контролю атмосферного повітря та повітря робочої зони [18].

До складу безбалонного генератора 650ГС 01 входить блок для зберігання і дозування початкових газових сумішей 155ДК 05, генератор-розбавлювач 655ГР 05М та генератор чистого повітря 955ГЧ 05.

Об'ємна витрата суміші, що готується на генераторі — не менше  $3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$  ( $1,8 \text{ дм}^3/\text{хв}$ ).

Конструктивно генератор складається із трьох незалежних функціональних приладів:

- генератора 655ГР 05, призначений для розбавлення початкової ГС;
- генератора чистого повітря 955ГЧ 05, призначений для одержання газу-розріджувача шляхом очистки атмосферного повітря від повірочних компонентів;
- блоку 155ДК 05, призначеного для зберігання і дозування початкової ГС.

Блок 155ДК 05 призначено для зберігання і дозування початкових газових сумішей і складається із комплекта (5 шт.) металопластикових камер, в яких знаходяться початкові газові суміші ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ) в єдиному корпусі. Він є заміною сталевих балонів з ПГС (РЕГС, ВЕГС).



Рис. 3 Генератор 955ГЧ 05



Рис. 4. Зовнішній вигляд дослідного зразка генератора 650ГС 01



Рис. 5. «Проба-2001»

На рис. 4 зображено зовнішній вигляд генератора 650ГС 01 (генератор чистого повітря 955ГЧ 05 — ліворуч; генератор 655ГР 05 встановлено зверху генератора 155ДК 05).

Для перевірки працездатності газоаналізаторів без демонтажу в умовах експлуатації, де незручно або небезпечно використовувати генератор, повітряну газову суміш можна приготувати в лабораторних умовах, відібрати і доставити до газоаналізатора за допомогою спеціально розробленого пристрою «Проба-2001» (рис. 5) [19]. «Проба-2001» забезпечує відбір проби об'ємом від 2 до 20 дм<sup>3</sup>, збереження проби, фіксований час, зручне транспортування. У пристрої здійснюється автоматичний забір аналізованого газового середовища в лавсановий мішок, який розміщено в ємкості з пластика. Лавсан забезпечує хімічну нейтральність відносно аналізованих газів. Технічні характеристики дозволяють здійснити відбір газової проби та її автоматичну подачу на ГА для подальшого проведення вимі-

рів з використанням стаціонарних приладів. Пристрій «Проба-2001» також використовується при проведенні вимірювань лабораторними методами замість газових камер, газових піпеток та медичних шприців.

Галузеві рекомендації ГРЗ-031-2004 встановлюють порядок і метод відбору газової проби при проведенні робіт з контролю забруднення повітря промисловими забруднювачами.

### ВИСНОВКИ

ГА вимірювання довкілля належать до одних з найскладніших видів вимірювання. Їхнє метрологічне забезпечення вимагає постійного вдосконалення і створення більш сучасних і економічно доступних ПГС, газових компараторів, газових генераторів. Розглянуті технічні засоби метрологічного забезпечення ГА можуть використовуватися для атестації, калібрування і повірки закордонних приладів, які експлуатуються в Україні. ■

### ЛІТЕРАТУРА

1. Рожнов М. С., Левбарг О. С., Ковальова Н. В., Опанасенко Я. О. «Генератори газових сумішей — засоби метрологічного забезпечення газоаналітичних вимірювань» Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції, 11—13 листопада 2008, Київ. Забезпечення єдності вимірювань фізико-хімічних величин. Хіммет-3-2008.
2. Коллеров Д. К. Метрологические основы газоаналитических измерений. — М.: Изд. Ком. станд. мер и измерений приборов при Совете Министров СССР. — 1967. — С. 5—20, 174—349.
3. ДСТУ ГОСТ 8.009:2008. Нормируемые метрологические характеристики средств измерений.
4. ГОСТ 13320-81. Газоанализаторы промышленные автоматические. Общие технические требования.
5. ГОСТ 8.010-99. ГСИ. Методики выполнения измерений.
6. ДСТУ 3214-2003. Метрологія. Державна повітряна схема для засобів вимірювання вмісту компонентів у газових середовищах.
7. ДСТУ 2501-94. Аналізатори газів для контролю викидів транспортних засобів. Загальні технічні вимоги і методи випробування.
8. ДСТУ 2603-94. Аналізатори газів для контролю викидів промислових підприємств. Загальні технічні вимоги і методи випробування.
9. ДСТУ 2608-94. Аналізатори газів для контролю атмосфери. Загальні технічні вимоги і методи випробувань.
10. Рожнов М. С. Державна повітряна схема засобів вимірювання вмісту компонентів у газових середовищах. Тези доповіді на семінарі «Метрологічне забезпечення виробництва послуг та інших робіт на підприємствах м. Києва. Тенденції розвитку та удосконалення». — Київ, 2004. — С. 14—16.
11. Аналіз газів. Повітряні газові суміші. Технічні умови. ТУ У24-1-02568182-001:2005.
12. ДСТУ 3231:2007. Метрологія. Еталони одиниць вимірювань державні, первинні та вторинні. Основні положення, порядок розроблення, затвердження, реєстрації, зберігання та застосування.
13. ТУ 25-7557.0029-88. Генераторы ГР 03М.
14. Горина М. Ю., Маковский Ю. Ф., Пивоварова Н. О., Шор И. Б., Морговский Г. А., Николаев И. Н. Образцовые средства измерений для поверки автоматических приборов контроля химически активных газов // Измерительная техника. — 1985. — № 5. — С. 12—14.
15. Грабарь В. Я., Мошковська Л. Т., Морговський Г. О., Николаев І. М. Засоби метрологічного забезпечення газоаналітичної техніки // Вісник НТУУ «КПІ». Серія «Приладобудування-2004». — Вип. 28. — С. 76—80.
16. Грабарь В. Я., Мошковська Л. Т., Морговський Г. О., Николаев І. М. «Генератор газових сумішей 655 ГР05» Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції, 11—13 листопада 2008. — Київ. Забезпечення єдності вимірювань фізико-хімічних величин. Хіммет-3-2008.
17. Медяновский Ю. Н., Морговский Г. А., Мошковская Л. Т. Генератор чистого воздуха. Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції, 11—13 листопада 2008. — Київ. Забезпечення єдності вимірювань фізико-хімічних величин. Хіммет-3-2008.
18. Грабарь В. Я., Мошковська Л. Т., Морговський Г. О., Николаев І. М., Погрібна О. О. Безбалонний генератор повітряних газових сумішей 650 ГС01. Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції, 11—13 листопада 2008. — Київ. Забезпечення єдності вимірювань фізико-хімічних величин. Хіммет-3-2008.
19. Грабарь В. Я., Мошковська Л. Т., Морговський Г. О., Погрібна О. О., Николаев І. М. Відбір проб для вимірювання концентрації забруднючих речовин в повітрі. Тези доповіді на НТК «Приладобудування 2003: стан і перспективи». — К.: НТУУ «КПІ», 2003. — С. 114—115.