

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»**

На правах рукописи



КОЛОБОВА Анна Викторовна

РАЗВИТИЕ СИСТЕМЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА БОЛЬШИХ ОБЪЕМОВ
СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ
Специальность 2.2.10 – Метрология и метрологическое обеспечение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Санкт-Петербург
2025

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»

- Научный консультант:** **Конопелько Леонид Алексеевич,**
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры «Теоретическая и прикладная
метрология» ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»,
190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
- Официальные оппоненты:** **Прокунин Сергей Викторович,**
доктор технических наук, заместитель начальника НИО-6
по научной работе – ученый – хранитель государственного
эталона ФГУП «ВНИИФТРИ»
- Минлигареев Владимир Тимурович,**
доктор технических наук, доцент, руководитель Центра
арктических исследований НИЦ «Курчатовский институт»
- Волкодаева Марина Владимировна,**
доктор технических наук, профессор, руководитель отдела
комплексной оценки загрязнения атмосферы ООО «ИПЭиГ»
- Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Московский государствен-
ный технический университет имени Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет)»,
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, с. 1

Защита состоится «18» ноября 2025 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета
32.1.001.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-
исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»: 190005, г. Санкт-Петербург,
Московский пр., 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»
и на сайте по ссылке: <https://www.vniim.ru/dissert.html>

Автореферат разослан «__» августа 2025 г.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим
направлять по адресу: 190005, Санкт-Петербург, Московский пр., 19, ученому секретарю диссер-
тационного совета 32.1.001.01 Чекирде Константину Владимировичу.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук



К.В. Чекирда

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Измерения содержания определяемых компонентов в газовых и газоконденсатных средах востребованы практически во всех областях промышленности, экологии, медицины, в научных исследованиях, в обеспечении техносферной безопасности, санитарном контроле воздуха рабочей зоны, в жизнеобеспечении замкнутых сред обитания и др. Соблюдение предельно допустимых концентраций (ПДК) загрязняющих веществ в атмосфере населенных мест и в воздухе рабочей зоны, нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР) содержания горючего вещества в промышленных зонах имеет огромное значение для здоровья населения, рабочего персонала и безопасной эксплуатации зданий и различных технических сооружений. Ошибки при контроле параметров сложных технологических процессов получения продукции в химических, энергетических и перерабатывающих производствах могут приносить многомиллионные потери.

С помощью Государственных первичных эталонов единиц содержания компонентов в газовых средах, существовавших до 2001 года, выпускались всего несколько десятков эталонов сравнений состава газовых смесей в баллонах под давлением (ЭС), в основном с целью метрологического обеспечения газоанализаторов, контролирующих выхлопные газы автомобильного транспорта, воздух в шахтах, газовый состав на металлургических производствах, воздух рабочей зоны и вредные и пожаровзрывоопасные компоненты по небольшому количеству задач. Общее количество выпускаемых газовых смесей (ГС) в баллонах под давлением (БД) составляло не более 15000 единиц в год, которые выпускались на трех предприятиях-изготовителях.

В связи с реализацией стратегии национальной безопасности Российской Федерации с середины 2000-х гг. начался рост промышленных предприятий, научных организаций и предприятий экологического и санитарного контроля. Интенсивное развитие промышленных технологий привело к необходимости метрологического обеспечения новых измерительных задач по контролю газовых и газоконденсатных сред, содержащих такие компоненты, как алифатические, ароматические углеводороды $C_1 - C_{40}$, серосодержащие компоненты, в том числе химически активные вещества и др. Ввиду отсутствия отечественных средств измерений предприятия были вынуждены закупать импортные газоаналитические приборы в комплекте с импортными ГС в БД. В стране стали появляться предприятия, выпускающие технические ГС, которые маскировались ими под так называемые «калибровочные» ГС. В Российской Федерации стало остро ощущаться отсутствие производства стандартных образцов утвержденного типа (СО) ГС в БД, охватывающих новую большую номенклатуру определяемых компонентов.

В результате возникло противоречие между возможностями существовавшей эталонной базы, с небольшой номенклатурой ЭС и СО ГС в БД, и растущей потребностью в новых опорных значениях на основе воспроизведения единицы содержания газовых компонентов.

Для разрешения этого противоречия возникает необходимость создания ГПЭ с целью воспроизведения единиц содержания востребованных определяемых компонентов в газовых и газоконденсатных средах и обеспечения разработки новых типов ЭС - СО. Изготавливаемые ЭС предназначены для обеспечения выпуска предприятиями – изготовителями больших объемов СО ГС в БД. Передача единицы содержания от ГПЭ с помощью ЭС к СО ГС в БД осуществляется

методом компарирования на эталонных установках (ЭУ) предприятий – изготовителей и, таким образом, ЭС является элементом технологического процесса изготовления СО ГС в БД. Поэтому основное требование к «технологическому» ЭС – максимально полное совпадение метрологических и технических характеристик с выпускаемым СО ГС в БД.

Изготовление нескольких сотен ЭС является сложной трудоемкой задачей, так как требует соблюдения техники безопасности и высокой квалификации от исполнителей и, в конечном счете, возможно лишь при создании заводского технологического процесса.

Однако, в связи с ростом количества выпускаемых СО ГС в БД, увеличением количества предприятий-изготовителей и невозможностью синхронизации между заявками потребителей, планом – графиком выпуска СО на предприятии и планом – графиком изготовления ЭС возникают трудности в обеспечении ритмичности выпуска СО ГС в БД в Российской Федерации.

В связи с этим возникает необходимость в разработке новых подходов для передачи единиц содержания определяемых компонентов от ГПЭ к ЭУ предприятий-изготовителей, обеспечивающих возможность роста выпуска СО ГС в БД и увеличение количества предприятий изготовителей.

Кроме того, при выпуске большого объема СО ГС в БД в соответствии с действующими нормативными документами отсутствует требование к выходному контролю их метрологических характеристик (МХ), проводимому независимыми аккредитованными организациями, который имеет место при выпуске средств измерений (СИ) – обязательная поверка при выпуске из производства каждого СИ. Это приводит к нарушению единства измерений согласно Федеральному закону от 26 июня 2008 года № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» (с изменениями и дополнениями), так как СО ГС в БД, применяемые для поверки газоаналитических приборов, выполняют функцию эталонов.

Таким образом, для разрешения существующих противоречий в обеспечении единства измерений производства больших объемов СО ГС в БД необходимо провести комплекс научных исследований, направленных на обеспечение совершенствования ГПЭ, методов и средств передачи единиц содержания компонентов эталонным установкам и разработать методы выходного контроля СО ГС в БД.

Степень разработанности темы исследования

Метрологическое обеспечение газоаналитических измерений начало развиваться с 70-х годов прошлого века. Основы отечественной метрологии газоаналитических измерений были созданы трудами таких ученых, как Д.К. Коллеров, Д.О. Горелик, А.В. Бобылев, Л.А. Конопелько, Г.Р. Нежиховский, Е.А. Хацкевич и др.

До начала 2000 г. при необходимости проведения поверки газоаналитических приборов поверка проводилась на базе приборостроительных предприятий, изготавливающих газоаналитические приборы. Первое производство СО ГС в БД на базе Кислородного завода, г. Балашиха, стало функционировать в конце 90-х гг. Вопросы выпуска больших количеств ЭС и наличие специализированных предприятий – изготовителей СО ГС в БД, расположенных по территории Российской Федерации, не рассматривались. Техничко-технологическое оснащение существующего на тот момент ГПЭ было рассчитано на изготовление ЭС в небольших количествах. Однако, с

середины 2000 г. начались рост и восстановление промышленности, возникла постоянно возрастающая потребность в расширении номенклатуры и количества СО ГС в БД и соответственно ЭС - СО ГС.

Цель работы

Устранение несоответствий системы метрологического обеспечения промышленного производства больших объемов стандартных образцов состава газовых смесей современным требованиям научно-технического развития Российской Федерации.

Задачи исследования

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1 Провести анализ существующей системы обеспечения единства измерений содержания компонентов в газовых средах и разработать новые требования к ее развитию в связи с развитием новых технологий в промышленности, науке и социальных сферах.

2 Разработать требования и провести теоретические и экспериментальные исследования по созданию ГПЭ нового поколения, обеспечивающего воспроизведение единиц содержания компонентов, охватывающих все основные определяемые компоненты, в том числе химически активные и углеводородные компоненты, соответствующие потребностям промышленности, науки и социальной сферы.

3 Разработать методы и средства передачи единиц содержания компонентов от ГПЭ к ЭУ предприятий - изготовителей, обеспечивающие существенное уменьшение используемых «технологических» транспортируемых ЭС.

4 Исследовать возможности проведения удаленной аттестации ЭУ предприятий - изготовителей для уменьшения «контрольных» транспортируемых ЭС.

5 Выбрать научно-технические решения по обеспечению выходного контроля СО, изготавливаемых предприятиями-изготовителями, для обеспечения соответствия их характеристик государственной поверочной схеме.

6 Подтвердить полученные результаты воспроизведения и передачи единиц содержания определяемых компонентов в газовых средах и получить калибровочные и измерительные возможности (СМС-строки) в базе данных МБМВ на уровне лучших эталонных комплексов национальных метрологических институтов мира.

Научная новизна

1 Улучшена физико-математическая модель воспроизведения единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах за счет установления зависимости неопределенности значений молярной доли и массовой концентрации определяемых компонентов в гравиметрических газовых смесях от количества ступеней приготовления с верификацией на каждой ступени приготовления, а также от определения чистоты химически активных компонентов на первой ступени приготовления, оценки пассивации баллонов, пересчета молярной доли в массовую концентрацию, что позволило расширить диапазон воспроизведения единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов, применить ее для химически активных определяемых компонентов.

2 Разработан и применен алгоритм комплексной верификации, который реализован в программном обеспечении для ЭВМ GasGravi, обеспечивающий контроль стабильности воспроизведения единиц содержания компонентов ГПЭ путем получения необходимой информации за счет независимых воспроизведений при изготовлении не менее двух ЭС $x_{эс}$, включающих все процедуры на каждой многофункциональной эталонной установке и оценку результатов по критерию сопоставимости ЭС с расширенной неопределенностью ЭС $U_{эс}$ при $k = 2$

$$|x_{эс_1} - x_{эс_2}| \leq U_{эс}.$$

3 Разработана физико-математическая модель передачи единицы молярной доли компонентов от ГПЭ к ЭУ предприятий - изготовителей на основе воспроизведения единицы молярной доли компонентов в чистых газах и газовых смесях **вторичными эталонами** и приведения единицы молярной доли компонентов в **ЧГ** к ГПЭ с помощью впервые разработанных «контрольных» ЭС - СО **ЧГ** с нормированным комплексом примесных компонентов, что обеспечивает исключение применения «технологических» транспортируемых ЭС - СО **ГС**.

4 Разработан новый метод удаленной аттестации эталонных установок для получения СО **ГС** 1 и 2-го разрядов, содержащих химически активные определяемые компоненты, имеющих спектр поглощения в инфракрасной области спектра, без использования «контрольных» транспортируемых ЭС - СО **ГС** за счет применения их цифровых спектральных моделей.

5 Разработан алгоритм, имитирующий выходной контроль МХ каждой производимой **ГС** в БД, относящейся к группе **ГС** (инертные и постоянные газы), выпускаемой всеми предприятиями - изготовителями, с использованием разработанных специализированных многокомпонентных **ГС**, имеющих составы, соответствующие всем компонентам данной группы.

Основные положения, выносимые на защиту:

1 **Создание** ГПЭ единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах:

- с применением ступенчатого способа приготовления гравиметрических газовых смесей с верификацией на каждой ступени, обеспечивающего увеличение количества опорных значений, в том числе за счет химически активных компонентов, в 10 раз, расширение диапазона воспроизведения единицы молярной доли компонентов от $1,5 \cdot 10^{-8} \%$ до 99,99999 % с относительной расширенной неопределенностью воспроизведения U_o ($k = 2$) от 6,6 % до $3,3 \cdot 10^{-6} \%$,

- с применением комплексной верификации для контроля стабильности воспроизведения единиц содержания компонентов ГПЭ, обеспечивающей уменьшение трудоемкости контроля в 2 раза.

2 **Применение** новых методов и средств передачи единиц содержания компонентов, обеспечивающих сокращение использования «технологических» ЭС - СО **ГС** в 3 раза за счет их замены на СО **ГС** 0-го разряда, изготовленных путем воспроизведения единиц содержания компонентов с использованием новых типов СО **ЧГ** 0-го разряда, приведения единиц содержания компонентов к ГПЭ с помощью впервые разработанных «контрольных» ЭС - СО **ЧГ** (14 типов) и совершенствования Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах путем включения новой линии передачи от ЭС - СО **ЧГ** к СО **ЧГ** 0 и 1-го разрядов.

3 Применение цифровой спектральной модели ЭС - СО ГС, содержащей химически активные определяемые компоненты, а также хладоны, для удаленной аттестации эталонного ИК-Фурье спектрометра, обеспечивающей контроль МХ эталонной установки 1-го разряда и уменьшение количества «контрольных» транспортируемых ЭС - СО ГС.

4 Применение двух видов специализированной многокомпонентной ГС для выходного контроля МХ ГС в БД, результаты которого можно распространить на выходной контроль ГС в БД, общим объемом до 80 тысяч единиц, выпускаемых предприятиями-изготовителями.

5 Подтверждение на международном уровне в базе данных МБМВ 300 позиций Измерительных и Калибровочных возможностей Российской Федерации как доказательство адекватности используемых физико-математических моделей и достоверности результатов всех проведенных исследований в представленной работе.

Практическая значимость

1 Создан ГПЭ нового поколения, как комплекс многофункциональных установок, обеспечивающий воспроизведение единиц содержания компонентов, охватывающих все основные группы ГС, соответствующих потребностям промышленности, науки и социальной сферы, и обеспечивающий передачу единиц содержания компонентов с помощью разработанных ЭС - СО ГС и ЭС - СО ЧГ в количестве 28 типов.

2 Обеспечен менее трудоемкий контроль стабильности воспроизведения единиц содержания компонентов ГПЭ на основе метода комплексной верификации.

3 Разработаны методики первичной и периодической аттестации 35 эталонов, функционирующих на предприятиях – изготовителях.

4 Для обеспечения создания на трех предприятиях – изготовителях СО ГС в БД, выпускающих около 70 % от общего объема выпуска всеми предприятиями, новых вторичных эталонов разработана МИ 3690-2025 «Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Вторичные эталоны – многофункциональные эталонные установки, обеспечивающие выпуск стандартных образцов состава газовых смесей 0-го разряда. Типовые требования к составу», позволившая уменьшить выпуск ЭС - СО ГС в 3 раза за счет их замены на СО ГС 0-го разряда.

5 Обеспечено существенное уменьшение использования транспортируемых ЭС за счет разработки новых принципов удаленной периодической аттестации рабочих эталонов 1-го разряда для выпуска СО ГС в БД.

6 Разработан принцип контроля МХ ГС в БД путем установления сопоставимости однотипных СО ГС в БД, изготавливаемых большинством предприятий – изготовителей, из одной группы ГС.

7 Внедрена и функционирует на практике Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах (Приказ Росстандарта № 2315 от 31.12.2020 г.), даны предложения в части включения новой линии передачи от ЭС - СО ЧГ, СО ЧГ 0 и 1-го разрядов к СИ.

8 По результатам участия в 46 международных сличениях под эгидой КККВ – метрология в химии и биологии МБМВ по измерительной категории «Газы», внесено в базу данных МБМВ

около 300 позиций калибровочных и измерительных возможностей Российской Федерации, которые подтверждают эквивалентность ГПЭ национальным эталонам стран мира и позволяют обеспечить всемирное признание результатов измерений и калибровок, прослеживаемых к ГПЭ, для снижения барьеров в торговле.

Внедрение результатов

В результате проведенной работы создана современная система метрологического обеспечения газоаналитических измерений, обеспечивающая развитие измерительных технологий в науке, промышленности и социальных сферах:

1 Утвержден Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019 (Приказ Росстандарта № 3391 от 27.12.2019 г.).

2 Оформлено свидетельство о регистрации программы GASGRAVI для ЭВМ по исследованию стабильности воспроизведения единиц содержания компонентов на основе метода комплексной верификации RU 2024684605, 18.10.2024 г. Заявка от 07.10.2024 г.

3 Утверждена Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах Приказом Росстандарта № 2315 от 31.12.2020 г.

4 Разработаны ЭС – СО состава ГС в БД в количестве 14 типов, разработаны ЭС – специализированные СО состава ЧГ в малолитражных баллонах с нормированными примесями в количестве 14 типов.

5 Разработаны для обеспечения определения метрологических характеристик в СО ГС в БД ГОСТ Р 8.920-2016, ГОСТ Р 8.921-2016, ГОСТ Р 8.925-2016, ГОСТ Р 8.926-2016, общих метрологических и технических характеристик в СО ГС в БД - ГОСТ Р 8.776-2011, пересчета данных состава газовой смеси ГОСТ Р 8.974-2019.

6 Разработаны и аттестованы МИ содержания компонентов в СО состава ГС в БД в количестве 20 штук.

7 Утверждены эталонные установки на предприятиях – изготовителях СО ГС в БД в качестве вторичных и рабочих эталонов общим количеством 35 штук.

8 Разработана МИ 3690-2025 «Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Вторичные эталоны – многофункциональные эталонные установки, обеспечивающие выпуск стандартных образцов состава газовых смесей 0-го разряда. Типовые требования к составу».

9 Разработана МИ 3691-2025 «Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава газовых смесей, выпускаемые предприятиями-изготовителями. Методика контроля сопоставимости».

10 Разработана МИ 3692-2025 «Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Рабочие эталоны, обеспечивающие выпуск стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением. Поэлементный метод аттестации».

11 Разработана МИ 3693-2025 «Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Рабочие эталоны, обеспечивающие выпуск стандартных образцов состава

газовых смесей. Метод аттестации с применением цифровой спектральной модели эталонов сравнения».

Методология и методы диссертационного исследования

При решении задач диссертационного исследования были применены: теоретический анализ метрологического обеспечения в области газоаналитических измерений, современные методы измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, проведено совершенствование метода воспроизведения единицы молярной доли компонентов в газовых и газоконденсатных средах и создание Государственного первичного эталона на базе нового метода.

Предложены новые методы передачи единиц содержания компонентов вторичным и рабочим эталонам, а также контроля МХ выпускаемых СО ГС в БД на предприятиях – изготовителях.

Достоверность полученных результатов

Достоверность научных результатов, полученных в диссертационной работе, базируется на применении широко известных методов физико-химического анализа и современных методов обработки экспериментальных данных.

Полученные результаты подтверждены степенью эквивалентности Государственного первичного эталона ГЭТ 154, реализующего разработанные на основе исследований методики и включающего в себя поверенные и калиброванные высокоточные средства измерений, с эталонами других государств в рамках международных сличений, а также при производстве стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением.

Личный вклад автора

Все научные положения, выносимые на защиту, и результаты, приведенные в настоящей диссертационной работе, получены автором лично или при его участии. Автором лично были поставлены цели и задачи исследования, разработаны методики проведения исследований, а также проведены расчеты и анализ всех полученных результатов экспериментов. Автор предложил новый метод контроля сопоставимости однотипных ГС в БД, изготовленных предприятиями – изготовителями, а также новые методы аттестации РЭ. Автор лично принимал участие в совершенствовании ГПЭ, разработке ГПС, разработке ЭС - СО ГС и ЧГ, разработке требований к составу вторичных эталонов, обеспечивающих выпуск СО ГС 0-го разряда.

Вклад соискателя является первостепенным во всех главах диссертационной работы.

Апробация результатов работы

Основные научные положения диссертационной работы были доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях, в том числе на заседаниях рабочей группы по газовому анализу и ТК АРМР, 2023-2024 гг., ежегодных заседаниях ТК 1.8 «Физико-химия» КОOMET.

Основные результаты и положения диссертации также доложены и обсуждены на VI Международной научной конференции, Екатеринбург, 2024; V Международном форуме, Санкт-Петербург, 2023; II Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов и X Международном конкурсе, Санкт-Петербург, 2023; VI Международной научно-тех-

нической конференции, Санкт-Петербург, 2023; V Международной научной конференции, Екатеринбург, 2022; III международной научной конференции SEWAN – 2021, Санкт-Петербург, 2021; IV Международной научной конференции, Санкт-Петербург, 2020; III международной научной конференции "Стандартные образцы в измерениях и технологиях", Екатеринбург, 2018; I-ой Международной научной конференции, Санкт-Петербург, 2013.

Публикации

По основным положениям диссертационной работы опубликованы 40 научных работ, из них: 14 в изданиях, включенных в перечень рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК, 22 в изданиях, индексируемых в международной библиографической базе Scopus, количество монографий – 4, получен 1 патент, получено 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, включающего 344 наименования, и приложений.

Общий объем работы составляет 335 страниц машинописного текста, включая 33 рисунка, 52 таблицы, 4 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, показана ее научная новизна и практическое значение, сформулирована цель работы.

Первая глава посвящена исследованию развития газоаналитических измерений в Российской Федерации.

Проведенный анализ развития газоаналитических измерений показал, что газоаналитические измерения отличаются большим разнообразием измерительных задач во всех сферах деятельности человека, где используются газовые среды. Постоянно растущие требования к показателям контроля содержания газовых компонентов создали новые требования к эталонной базе и всей метрологической инфраструктуре. Установлено, что интенсивное развитие промышленных технологий привело к необходимости метрологического обеспечения новых измерительных задач по контролю состава газовых и газоконденсатных сред, содержащих такие компоненты, как алифатические, ароматические углеводороды C_1 - C_{40} , серосодержащие компоненты, в том числе химически активные вещества и др. Выявлено противоречие между возможностями существовавшей эталонной базы, с небольшой номенклатурой ЭС и СО ГС в БД, и растущей потребностью в новых опорных значениях на основе воспроизведения единицы содержания газовых компонентов. При этом рост количества выпускаемых СО ГС в БД и увеличение количества предприятий-изготовителей привели к трудностям в обеспечении ритмичности выпуска СО ГС в БД в Российской Федерации. Без совершенствования и разработки новых методов воспроизведения и передачи единиц содержания компонентов в газовых средах невозможно обеспечивать потребности промышленности, науки и социальной сферы в Российской Федерации. Необходимо создать устойчивую, способную к развитию систему метрологического обеспечения газоаналитических измерений в части системы метрологического обеспечения промышленного производства больших объемов СО ГС в БД.

Исходя из этого, были сформулированы цель и основные задачи настоящей работы.

Во второй главе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований по совершенствованию воспроизведения единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах за счет установления зависимости неопределенности значений молярной доли и массовой концентрации определяемых компонентов в гравиметрических газовых смесях от количества ступеней приготовления с верификацией на каждой ступени приготовления, а также от определения чистоты химически активных компонентов на первой ступени приготовления, оценки пассивации баллонов, пересчета молярной доли в массовую концентрацию, что позволило расширить диапазон воспроизведения единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов, применить ее для химически активных определяемых компонентов.

Исследование метрологических характеристик проводилось на комплексах многофункциональных эталонных установок ГПЭ:

- комплекс № 1 для определения чистоты исходного вещества (газа) – К1,
- комплекс № 1.1 для определения чистоты веществ – инертные, постоянные и др. химически не активные вещества – К1.1,
- комплекс № 1.2 для определения чистоты химически активных веществ – К1.2,
- комплекс № 2 для гравиметрического приготовления газовых смесей – К2,
- комплекс № 3 для проведения верификации с целью отбора образцов для изготовления ЭС – К3,
- комплекс № 3.1 для проведения верификации с использованием аналитической аппаратуры – К3.1,
- комплекс № 3.2 для проведения верификации с использованием ИМ и аналитической аппаратуры, оценки неопределенности пересчета в массовую концентрацию – К3.2.

Детализированная структурно-операционная схема воспроизведения единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах с применением вышеуказанных комплексов представлена на рисунке 1. Далее рассмотрена каждая операция согласно нумерации на рисунке 1.

1 Определение чистоты исходного вещества на К1 осуществляется путем измерения содержания примесей на аналитической аппаратуре с последующим расчетом молярной доли основного компонента по измеренным значениям молярной доли примесей с применением метода массового баланса.

2 Измерение молярной доли примеси в исходном чистом веществе (инертные, постоянные и др. химически не активные вещества) – К1.1

$$x_B^{чг} = 100 - \left(\sum_{i=1}^n x_i + \sum_{j=1}^m x_j \right), \quad (1)$$

где $x_B^{чг}$ – молярная доля основного компонента В в исходном чистом веществе, %;

x_i – молярная доля i -го примесного компонента, %;

x_j – молярная доля j -го примесного компонента, соответствующая $\frac{1}{2}$ предела обнаружения на аналитической аппаратуре, %;

n – количество примесных компонентов, содержание которых можно определить на аналитической аппаратуре;

m – количество примесных компонентов, содержание которых ниже предела обнаружения аналитической аппаратуры.

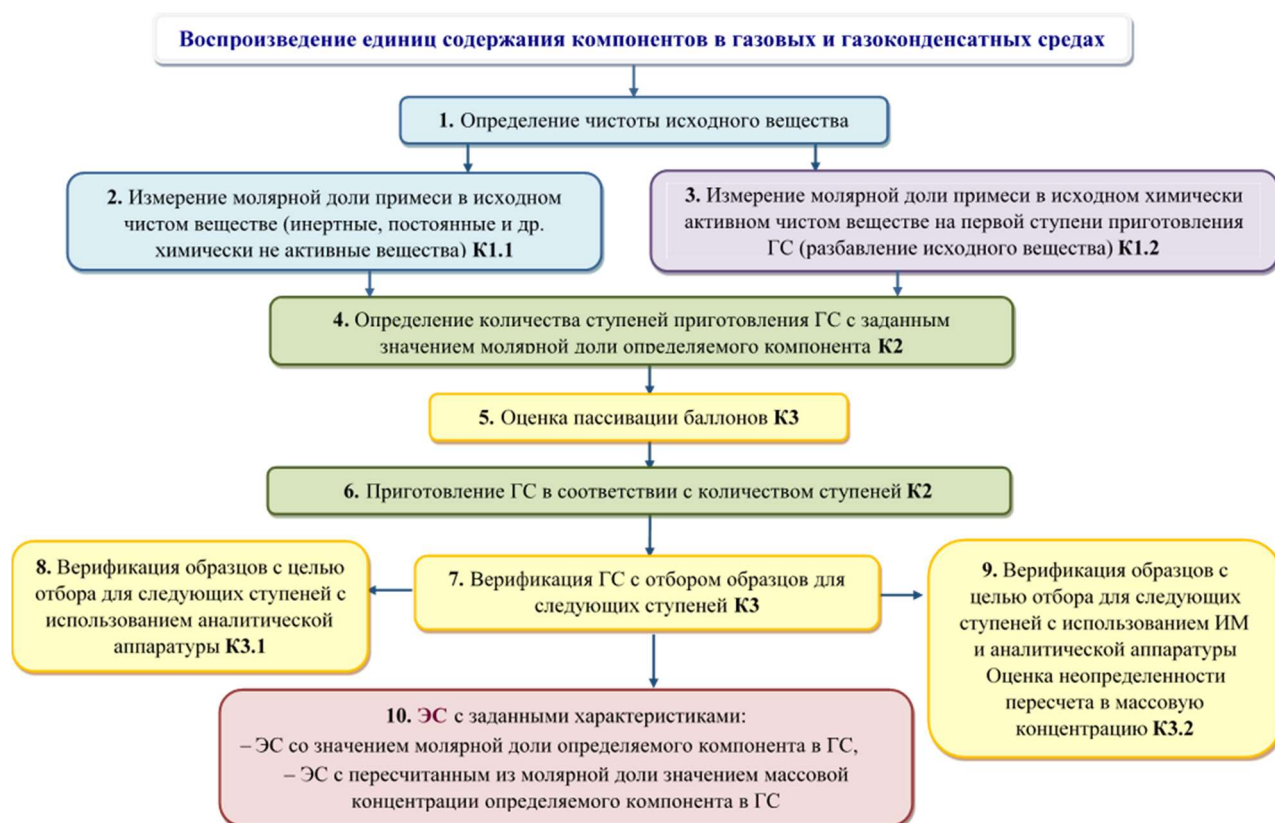


Рисунок 1 – Детализированная структурно-операционная схема воспроизведения единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах

3 Измерение молярной доли примеси в исходном химически активном чистом веществе на первой ступени приготовления ГС (разбавление исходного вещества) – K1.2

$$x_B^{чГ} = 100 - K_{раз} \cdot \sum_{i=1}^n x_i^{см}, \quad (2)$$

где $x_B^{чГ}$ – молярная доля основного компонента В в исходном химически активном чистом веществе, %;

$x_i^{см}$ – молярная доля i -го примесного компонента в газовой смеси после разбавления, %;

n – количество примесных компонентов в ГС;

$K_{раз}$ – коэффициент разбавления исходного чистого вещества, равный

$$K_{раз} = \frac{100}{x_B^{см}}, \quad (3)$$

где $x_B^{см}$ – молярная доля основного компонента В в газовой смеси на первой ступени приготовления (разбавление исходного вещества), %.

4 Определение количества ступеней приготовления ГС в заданном значении молярной доли определяемого компонента – K2

Приготовление осуществляется путем смешения исходных чистых веществ (чистых газов) и чистого газа – как газа-разбавителя определенной чистоты, в соотношении, которое определя-

ется путем измерения массы каждого компонента после его дозирования в баллон. Приготовление гравиметрической газовой смеси является многоступенчатой процедурой с обязательным изготовлением не менее двух гравиметрических ГС на каждой ступени приготовления с обязательной верификацией.

Условием оптимального количества ступеней приготовления ГС является выполнение следующего равенства

$$m_{\text{чГ}} = m_{\text{пр } 1} = m_{\text{пр } 2} = \dots m_{\text{пр } N_{\text{разб}}-1} = m_{\text{опт}}, \quad (4)$$

где $m_{\text{чГ}}, m_{\text{пр } 1} \dots m_{\text{пр } N_{\text{разб}}-1}$ – массы дозируемого чистого газа и промежуточных ГС, г;

$N_{\text{разб}}$ – количество ступеней приготовления.

Оценка $m_{\text{опт}}$ для количества ступеней приготовления $N_{\text{разб}}$ определяется выражением

$$m_{\text{опт}} = \frac{M_p}{R \cdot T} \cdot \sqrt[N_{\text{разб}}]{x_B \cdot \frac{M_{\text{ок}}}{M_p} \cdot \prod_{i=1}^{N_{\text{разб}}} (P_i \cdot V_i \cdot Z_p(P_i))} \quad (5)$$

где $M_{\text{ок}}$ – молярная масса определяемого компонента, г/моль;

M_p – молярная масса газа-разбавителя, г/моль;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль·К);

T – температура приготовленной смеси в баллоне, К;

x_B – молярная доля определяемого компонента в конечной ГС, моль/моль;

P_i – давление в баллоне приготавливаемой на i -ой ступени ГС, кПа;

V_i – объем баллона, в котором приготавливается ГС на i -ой ступени приготовления, дм^3 ;

$Z_p(P_i)$ – коэффициент сжимаемости газа-разбавителя для давления P_i .

Оценка молярной доли определяемого компонента x_B на конкретной k -ой ступени приготовления (k из $i = 1 \dots N_{\text{разб}}$) определяется выражением

$$x_B(k) = \frac{M_p}{M_{\text{ок}}} \cdot \left(\frac{R \cdot T \cdot m_{\text{опт}}}{M_p} \right)^k \cdot \frac{1}{\prod_{i=1}^k (P_i \cdot V_i \cdot Z_p(P_i))} \quad (6)$$

Для химически активных веществ, для которых на основе ГС, приготовленной на первой ступени, производится определение чистоты, молярная доля определяемого компонента в ГС, приготавливаемой на первой ступени $x_B(1)$, помимо требования оптимального приготовления согласно равенству (4) должна удовлетворять еще двум критериям:

– критерий 1 – не превышать $x_{\text{безопасн.}}$, где $x_{\text{безопасн.}}$ – безопасное для аналитической аппаратуры значение молярной доли определяемого компонента, то есть

$$x_B(1) \leq x_{\text{безопасн.}} \quad (7)$$

– критерий 2 – стандартная неопределенность $u_{\text{прим}}(x_B)$, обусловленная неопределенностью измерения содержания примесей в чистом целевом газе, не должна превышать требования к данной неопределенности и требования к примесям в исходном чистом газе. Данную неопределенность можно оценить в соответствии со следующим выражением

$$u_{\text{прим}}(x_B) = \frac{1}{x_B(1)} \cdot \sqrt{\sum_{l=1}^{N_{\text{прим}}} \left(u(x_{\text{прим } l}) \right)^2}, \quad (8)$$

$$u_{\text{прим}}(x_B) \leq u_{\text{треб.}}(x_B), \quad (9)$$

где $N_{\text{прим}}$ – количество примесей в исходном чистом газе;

$u(x_{\text{прим } l})$ – неопределенность измерения содержания l -ой примеси в ГС, приготавливаемой на первой ступени аналитической установкой, что выполняется при условии:

$$x_B(1) \geq x_{B\text{макс}} \quad (10)$$

$$x_{B\text{макс}} = \frac{u_{\text{треб.}}(x_B)}{\sqrt{\sum_{l=1}^{N_{\text{прим}}} (u(x_{\text{прим } l}))^2}} \quad (11)$$

На рисунке 2 представлена иллюстрация выбора молярной доли определяемого компонента первой ступени приготовления для химически активных газов, для которых проводится определение чистоты на основе смеси, приготовленной на первой ступени.

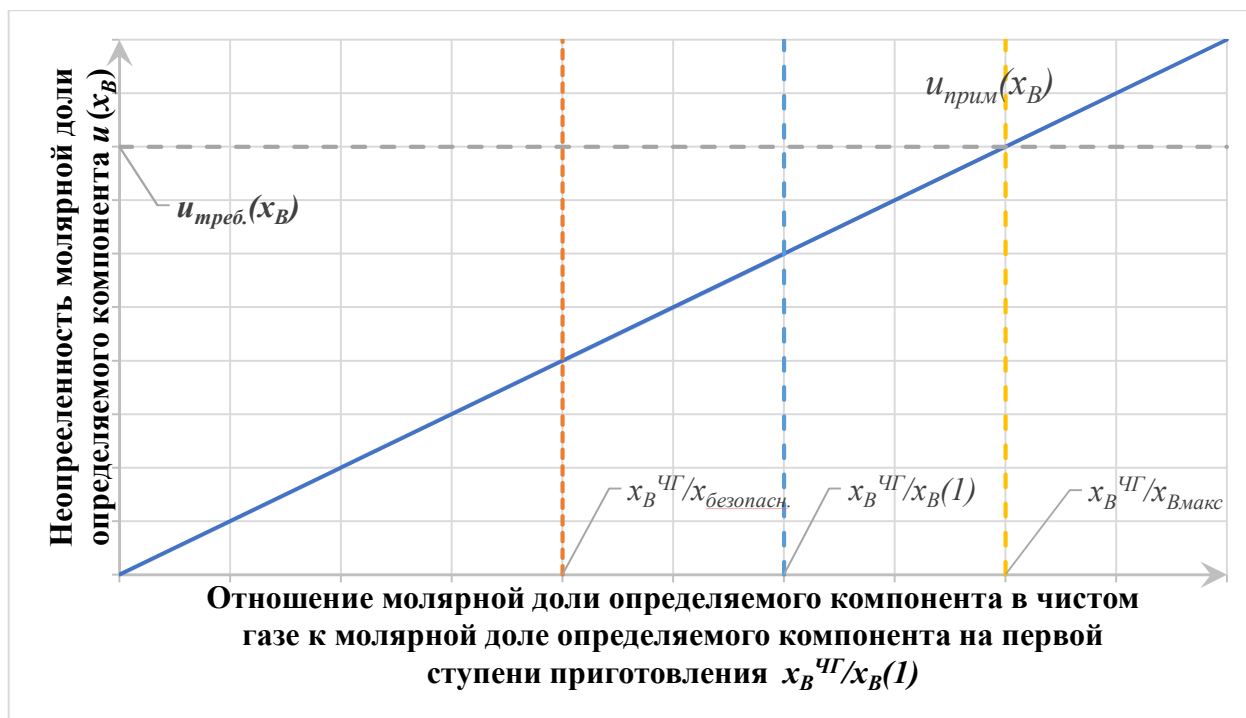


Рисунок 2 – Иллюстрация выбора молярной доли определяемого компонента первой ступени приготовления для химически активных газов

На графиках (рисунки 3 и 4) продемонстрирован выбор количества ступеней приготовления для инертных, постоянных и других химически неактивных газов, и химически активных компонентов соответственно.

Количество ступеней приготовления также должно учитывать выполнение условия

$$u_{\text{взвеш.}}(x_B, N_{\text{разб}}) < u_{\text{треб.}}(x_B) \quad (12)$$

для инертных, постоянных и других химически неактивных газов и

$$u_{\text{сумм.}}(x_B, N_{\text{разб}}) < u_{\text{треб.}}(x_B) \quad (13)$$

для химически активных компонентов, где $u_{\text{взвеш.}}(x_B, N_{\text{разб}})$ – оценка неопределенности взвешивания, обусловленной весовой установкой, $u_{\text{сумм.}}(x_B, N_{\text{разб}})$ – оценка неопределенности взвешивания, обусловленной весовой установкой и абсорбцией стенками баллона.

Для инертных, постоянных и других химически неактивных газов, оценка $u_{\text{взвеш.}}(x_B, N_{\text{разб}})$ определяется следующими выражениями

$$u_{\text{взвеш.}}(x_B, N_{\text{разб}}) = x_B \cdot \sqrt{N_{\text{разб}}} \cdot \frac{u(m)}{m_{\text{опт}}}, \quad (14)$$

где $u(m)$ – стандартная неопределенность взвешивания весовой установки.

В случае, когда молярная доля определяемого компонента в смеси, приготовленной на первой ступени, определяется не в соответствии с процедурой оптимального приготовления

$$u_{\text{взвеш.}}(x_B, N_{\text{разб}}) = x_B \cdot \sqrt{(N_{\text{разб}} - 1) \cdot \left(\frac{u(m)}{m_{\text{опт}}^2}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m(1)}\right)^2} \quad (15)$$

Для химически активных газов оценка $u_{\text{сумм.}}(x_B, N_{\text{разб}})$ определяется следующими выражением

$$u_{\text{сумм.}}(x_B, N_{\text{разб}}) = \sqrt{(u_{\text{взвеш.}}(x_B, N_{\text{разб}}))^2 + (u_{\text{абс}}(x_B, N_{\text{разб}}))^2} \quad (16)$$

где $u_{\text{абс}}(x_B, N_{\text{разб}})$ – оценка неопределенности молярной доли определяемого компонента, обусловленная химической сорбцией баллона, определяемая выражением

$$u_{\text{абс}}(x_B, N_{\text{разб}}) = x_B \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta m_{\text{абс}i}}{2 \cdot \sqrt{3} \cdot m_{\text{ок}i}}\right)^2} \quad (17)$$

где $\Delta m_{\text{абс}i}$ – оценка массы определяемого компонента, абсорбированного на i -ом этапе приготовления, полученная по результатам исследований,

$m_{\text{ок}i}$ – оценка массы определяемого компонента в смеси, приготавливаемой на i -ом этапе приготовления и определяемая выражением

$$m_{\text{ок}i} = \begin{cases} m(1), \text{ для } i = 1 \\ \frac{m_{\text{опт}}^2 \cdot x_B(i-1) \cdot M_{\text{ок}}}{M_p + (M_{\text{ок}} - M_p) \cdot x_B(i-1)}, \text{ для } i > 1 \end{cases} \quad (18)$$

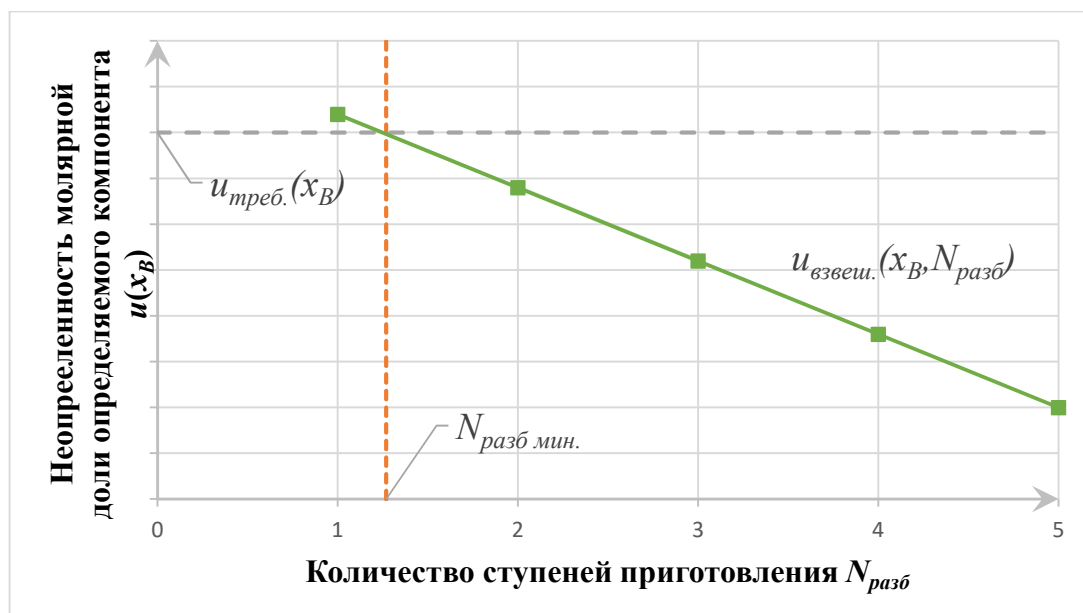


Рисунок 3 – Выбор количества ступеней приготовления для инертных, постоянных и других химически неактивных веществ

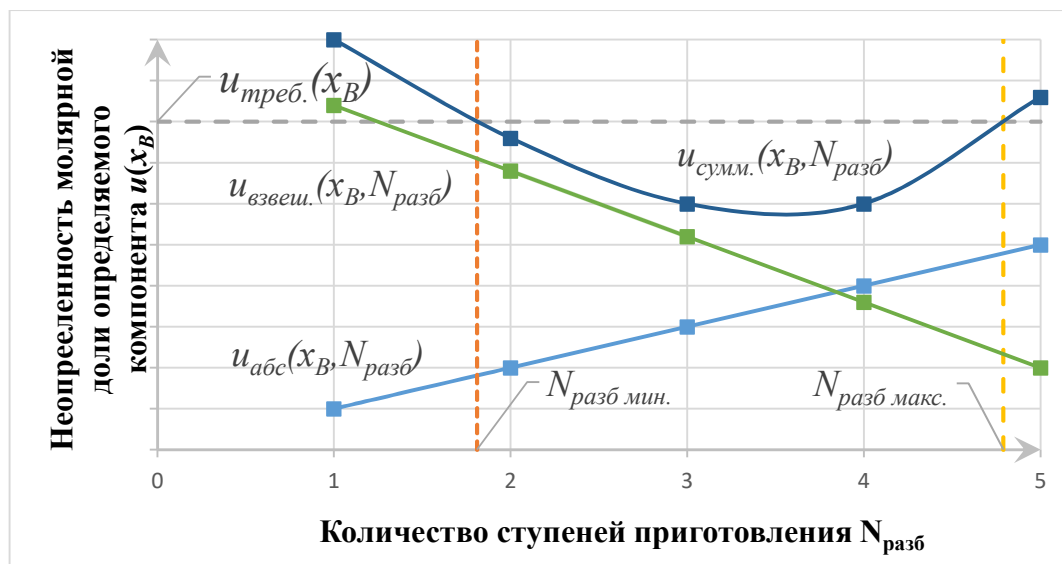


Рисунок 4 – Выбор количества ступеней приготовления для химически активных веществ

5 Оценка пассивации баллонов – КЗ

Для химически активных веществ существует проблема абсорбции компонентов стенками баллона. Большая часть данной проблемы решается пассивацией баллонов, которые используются для приготовления ГС на всех ступенях приготовления. Для оценки возможности использования баллона с пассивированными внутренними стенками для приготовления ГС с конкретным определяемым компонентом проводятся исследования путем перепуска ГС из баллона с приготовленной ГС баллона-родителя в несколько (не менее трех) исследуемых баллонов – баллонов-потомков. Перепуск должен производиться через газовую систему с минимальным объемом, пассивированную смесью из баллона-родителя.

После перепуска ГС в баллоны-потомки производится сравнение молярной доли определяемого компонента в $N_{ном}$ – баллонах-потомках $x_{Bi}^{пот}$ с молярной долей в баллоне-родителе $x_B^{род}$.

Тип баллонов будет считаться пригодным для приготовления смесей с данным определяемым компонентом, если для всех баллонов-потомков будет выполняться условие

$$|x_{Bi}^{пот} - x_B^{род}| \leq \frac{U(x_{эс})}{3}, \text{ для } i=1...N_{ном}, \quad (19)$$

где $U(x_{эс})$ – расширенная неопределенность ЭС, %, $k=2$.

Если установлено, что для данного определяемого компонента предварительная подготовка и пассивация баллона не исключают абсорбцию определяемого компонента, предложен метод определения количества вещества или массы определяемого компонента, абсорбируемого стенками баллона, при расчете молярной доли. Метод также основан на последовательном перепуске смеси из баллона с заранее приготовленной смесью баллона-родителя в несколько исследуемых баллонов-потомков. Т.е. из баллона-родителя смесь перепускается в первый исследуемый баллон-потомок. Далее смесь из первого исследуемого баллона-потомка перепускается во второй исследуемый баллон-потомок и так далее. Использование каждого нового баллона-потомка позволяет в два раза увеличить точность определения количества вещества или массы определяемого компонента, абсорбируемого стенками исследуемых баллонов. Данный метод позволяет определить массу и неопределенность массы определяемого компонента, сорбируемого данным

типом баллонов, которые в дальнейшем могут быть использованы при учете химической сорбции стенками баллона при расчете молярной доли определяемого компонента в приготавливаемой смеси.

6 Приготовление ГС в соответствии с количеством ступеней – К2

$$x_B = \frac{\sum_{l=1}^{N^{чГ}} (x_{Bl} \cdot n'_l)}{n'}, \quad (20)$$

$$n' = \sum_{l=1}^{N^{чГ}} n'_l, \quad (21)$$

$$n'_l = \frac{\omega_l^{чГ}}{M_l^{чГ}}, \quad (22)$$

где x_B – молярная доля определяемого компонента B , моль/моль;

n'_l – количество вещества l -ого чистого газа в одном грамме приготовленной смеси, моль/г;

n' – количество вещества приготовленной смеси в одном грамме приготовленной смеси, моль/г;

$N^{чГ}$ – количество чистых газов, использованных при приготовлении газовой смеси на данной ступени приготовления;

x_{Bl} – молярная доля определяемого компонента в l -ом чистом газе, моль/моль;

$M_l^{чГ}$ – молярная масса l -го чистого газа, г/моль;

$\omega_l^{чГ}$ – массовая доля l -го чистого газа в газовой смеси, которая рассчитывается

$$\omega_l^{чГ} = \frac{\sum_{v=1}^{N_{ТЭ}^{доз}} (m_v \cdot \omega_{l,v}^{чГ})}{\sum_{v=1}^{N_{ТЭ}^{доз}} m_v}, \quad (23)$$

где $N_{ТЭ}^{доз}$ – количество дозирования на текущей ступени приготовления ГС;

$\omega_{l,v}^{чГ}$ – массовая доля l -ого чистого газа в v -ой дозируемой на текущей ступени приготовления ГС;

m_v – масса v -ой дозированной ГС на текущей ступени приготовления, г;

$\omega_{l,v}^{чГ} = 1$, если v -я дозированная на текущей ступени ГС – l -й чистый газ. Для промежуточной ГС, приготовленной на предыдущих ступенях, $\omega_{l,v}^{чГ}$ рассчитывается на предыдущих ступенях, причем $\omega_{l,v}^{чГ} = 0$, если в v -ой дозированной на данной ступени приготовления ГС l -й исходный чистый газ отсутствует.

Молярная масса l -ого чистого газа рассчитывается по формуле

$$M_l^{чГ} = \sum_{j=1}^{N_l^{np}} (x_{j,l}^{np} \cdot M_{j,l}^{np}) + M_l^{осн} \cdot \left(1 - \sum_{j=1}^{N_l^{np}} x_{j,l}^{np} \right), \quad (24)$$

где $M_{j,l}^{np}$ – молярная масса j -ой примеси в l -ом чистом газе, г/моль,

$x_{j,l}^{np}$ – молярная доля j -ой примеси компонента в l -ом чистом газе, г/моль,

$M_l^{осн}$ – молярная масса основного компонента в l -ом чистом газе, г/моль,

N_l^{np} – количество примесей в l -ом чистом газе.

Стандартная неопределенность молярной доли $u_{чист}$, обусловленная неопределенностью определения чистоты чистых газов, используемых при приготовлении смеси, определяется выражением

$$u_{чист} = \sqrt{\sum_{l=1}^{N_i^{чг}} \sum_{j=1}^{N_l^{np}} \left(\left(\frac{\partial x_B}{\partial x_{j,l}^{np}} \right)^2 \cdot u(x_{j,l}^{np})^2 \right)}, \quad (25)$$

где $j=1 \dots N_j^{np}$ – количество примесей в чистых газах, $l=1 \dots N_i^{чг}$ – количество исходных чистых газов (веществ).

Коэффициенты влияния $\frac{\partial x_B}{\partial x_{j,l}^{np}}$ рассчитываются по формуле

$$\frac{\partial x_B}{\partial x_{j,l}^{np}} = \frac{n_l}{n} \cdot \left(SX_{j,l} + (M_{j,l}^{np} - M_l^{осн}) \cdot \frac{(x_B - x_{Bl})}{M_l^{чг}} \right), \quad (26)$$

где SX_{k_i} – параметр, определяющийся следующими условиями: $SX_{j,l} = 1$, если компонент j -ой примеси в l -ом чистом газе является определяемым (j -ой примесь в l -ом чистом газе является встречной);

$SX_{j,l} = -1$, если определяемый компонент является основным для l -ого чистого газа и $SX_{j,l} = 0$ для других случаев;

$M_l^{осн}$ – молярная масса основного компонента в l -ом чистом газе, г/моль;

x_{Bl} – молярная доля определяемого компонента в l -ом чистом газе, моль/моль;

$M_{j,l}^{np}$ – молярная масса j -ой примеси в l -ом чистом газе, г/моль;

$x_{j,l}^{np}$ – молярная доля j -ой примеси компонента в l -ом чистом газе, г/моль.

Для химически активных газов неопределенность определения чистоты исходного основного чистого вещества зависит от молярной доли определяемого компонента на первом этапе приготовления x_I . Пусть l_B – чистый газ – определяемый компонент. Тогда для $l = l_B$ неопределенность молярной доли $u_{чист\ опр}(x_I)$, обусловленная неопределенностью определения чистоты исходного основного чистого химически активного вещества, зависящая от молярной доли определяемого компонента на первом этапе приготовления, определяется выражением

$$u_{чист\ опр}(x_I) = \sqrt{\sum_{j=1}^{N_{l_B}^{np}} \left(\left(\frac{\partial x_B}{\partial x_{j,l_B}^{np}} \right)^2 \cdot u(x_{j,l_B}^{np}, x_I)^2 \right)}, \quad (27)$$

а для остальных l в соответствии с выражением

$$u_{\text{чист}} = \sqrt{\sum_{l=1, l \neq l_B}^{N_{\text{ичг}}} \sum_{j=1}^{N_l^{\text{ип}}} \left(\left(\frac{\partial x_B}{\partial x_{j,l}^{\text{ип}}} \right)^2 \cdot u(x_{j,l}^{\text{ип}})^2 \right)}. \quad (28)$$

Неопределенность молярной доли, обусловленная неопределенностью масс дозируемых при приготовлении смесей $u_{\text{взвеш}}(N_{\text{разб}})$, зависящая от количества ступеней приготовления, определяется как

$$u_{\text{взвеш}}(N_{\text{разб}}) = \sqrt{\sum_{w=1}^{N_{\text{доз рез}}} \left(\left(\frac{\partial x_B}{\partial m_w} \right)^2 \cdot u(m_w)^2 \right)}, \quad (29)$$

где $N_{\text{рез}}^{\text{доз}}$ – общее количество дозирования при приготовлении конечной ГС, включая дозирования в промежуточные ГС, используемые при приготовлении конечной ГС;

$u(m_w)$ – стандартные неопределенности масс доз, рассчитанные при приготовлении конечной газовой смеси.

Вычисление коэффициента влияния $\frac{\partial x_B}{\partial m_w}$ производится по формулам:

$$\frac{\partial x_B}{\partial m_w} = \sum_{l=1}^{N_{\text{чг}}} \left(\frac{\partial x_B}{\partial \omega_l^{\text{чг}}} \cdot \frac{\partial \omega_l^{\text{чг}}}{\partial m_w} \right) \quad (30)$$

$$\frac{\partial x_B}{\partial \omega_l^{\text{чг}}} = \frac{(x_B - x_{Bl})}{M_l^{\text{чг}} \cdot \left(\sum_{t=1}^{N_{\text{чг}}} \frac{\omega_t^{\text{чг}}}{M_t^{\text{чг}}} \right)} \quad (31)$$

Производные $\frac{\partial \omega_l^{\text{чг}}}{\partial m_w}$ дозируемых на текущей ступени ГС (для всех $m_w \in m_v$) вычисляются

по формуле

$$\frac{\partial \omega_l^{\text{чг}}}{\partial m_w} = \frac{\partial \omega_l^{\text{чг}}}{\partial m_v} = \frac{(\omega_{l,v}^{\text{чг}} - \omega_l^{\text{чг}})}{\sum_{v=1}^{N_{\text{ТЭ}}^{\text{доз}}} m_v} \quad (32)$$

Производные $\frac{\partial \omega_l^{\text{чг}}}{\partial m_w}$ для дозируемых на всех предыдущих ступенях приготовления ГС (для

всех $m_w \notin m_v$) вычисляются по рекуррентной формуле

$$\frac{\partial \omega_l^{\text{чг}}}{\partial m_w} = \frac{\sum_{v=1}^{N_{\text{ТЭ}}^{\text{доз}}} (m_v \cdot \frac{\partial \omega_{l,v}^{\text{чг}}}{\partial m_w})}{\sum_{v=1}^{N_{\text{ТЭ}}^{\text{доз}}} m_v} \quad (33)$$

Неопределенность молярной доли основного компонента, обусловленная химической сорбцией определяемого компонента, определяется выражением

$$u_{\text{аос}}(x_B) = \sqrt{\sum_{m=1}^{N_{\text{см}}} \left(\frac{\partial x_B}{\partial m_{Bm}^{\text{аос}}} \right)^2 \cdot (u(m_{Bm}^{\text{аос}}))^2} \quad (34)$$

где $N_{\text{см}}$ – количество смесей, включая конечную, содержащих определяемый компонент, приготовленных в процессе приготовления конечной смеси;

$u(m_{Bm}^{abc})$ – неопределенность массы определяемого компонента, абсорбируемого стенками баллона при приготовлении m -ой смеси, определенная по результатам исследований.

Вычисление коэффициентов влияния $\frac{\partial x_B}{\partial m_{Bm}^{abc}}$ производится по формулам (30) и (31) с заменой исходных переменных «чистых газ» на «абстрактный абсолютно чистый газ – определяемый компонент».

7 Верификация ГС с отбором образцов для следующих ступеней – К3

С целью отбора образцов для каждой последующей ступени изготовления гравиметрических газовых смесей, в том числе для получения ЭС - ГС в БД, применяется процедура верификации с использованием аналитической аппаратуры.

8 Верификация образцов с целью отбора для следующих ступеней с использованием аналитической аппаратуры – К3.1

Критерий верификации

$$|x_{B2} - x_{B1}^{\text{прив}}| \leq 2\sqrt{(u(x_{B2}))^2 + (u(x_{B1}^{\text{прив}}))^2}, \quad (35)$$

где x_{B2} – значение молярной доли во второй ГС из двух ГС одного номинального значения молярной доли компонента, моль/моль;

$x_{B1}^{\text{прив}}$ – значение молярной доли во второй ГС, приведенное к x_{B1} (при условии линейности участка градуировочной характеристики значений между значениями x_{B1} и x_{B2}), моль/моль;

$u_{\text{вер}}(x_{B1}^{\text{прив}})$ – неопределенность молярной доли, обусловленная неопределенностью верификации на последней ступени приготовления

$$u_{\text{вер}}(x_{B1}^{\text{прив}}) = \sqrt{\left(\frac{\partial x_{B1}^{\text{прив}}}{\partial x_{B1}} \cdot u(x_{B1})\right)^2 + \left(\frac{\partial x_{B1}^{\text{прив}}}{\partial A_1} \cdot u(A_1)\right)^2 + \left(\frac{\partial x_{B1}^{\text{прив}}}{\partial A_2} \cdot u(A_2)\right)^2}, \quad (36)$$

При пренебрежимо малом значении неопределенности гравиметрического приготовления ГС выражение (35) примет вид

$$|x_{B2} - x_{B1}^{\text{прив}}| \leq 2\sqrt{\left(\frac{\partial x_{B1}^{\text{прив}}}{\partial A_1} \cdot u(A_1)\right)^2 + \left(\frac{\partial x_{B1}^{\text{прив}}}{\partial A_2} \cdot u(A_2)\right)^2} \quad (37)$$

Для случая компарирования

$$x_{B1}^{\text{прив}} = x_{B1} \cdot \frac{A_2}{A_1}, \quad (38)$$

где x_{B1} – значение молярной доли в первой ГС из двух ГС одного номинального значения молярной доли компонента,

A_1, A_2 – сигналы аналитических установок.

$$|x_{B2} - x_{B1}^{\text{прив}}| \leq 2 \cdot x_{B1}^{\text{прив}} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(A_1)}{A_1}\right)^2 + \left(\frac{u(A_2)}{A_2}\right)^2} \quad (39)$$

Неопределенность молярной доли, обусловленная неопределенностью верификации на k -ой ступени приготовления, рассчитывается также по формуле (36).

9 Верификация образцов с целью отбора для следующих ступеней с использованием ИМ и аналитической аппаратуры. Оценка неопределенности пересчета в массовую концентрацию – К3.2

Процедура верификации проводится согласно формулам (35) – (39). Метод с применением ИМ проводится в случае верификации ГС со сложными нестабильными определяемыми компонентами. Приготовление ГС на основе динамического гравиметрического метода с использованием ИМ является самостоятельным методом воспроизведения единицы массовой концентрации компонентов в газовой среде.

Воспроизведение единицы массовой концентрации компонента в газовой смеси с применением ИМ осуществляется согласно следующим выражениям:

$$\rho_B = \frac{G_B}{Q}, \quad (40)$$

$$G_B = \frac{\Delta M_B \cdot \omega_B \cdot 0,01}{\tau}, \quad (41)$$

$$\Delta M_B = M_1 - M_2 + (\rho_2 - \rho_1) \cdot V. \quad (42)$$

где ρ_B – массовая концентрация основного компонента B в газовой смеси, мг/м³;

G_B – производительность ИМ, мкг/мин;

Q – объемный расход газа-разбавителя, дм³/мин; ΔM_B – убыль массы ИМ за время τ , мкг;

M_1 и M_2 – масса ИМ при первоначальном и окончательном взвешивании, мкг;

ρ_1, ρ_2 – плотность воздуха (газовой среды) при первоначальном и окончательном взвешивании ИМ, мкг/см³;

V – внешний объем ИМ, см³;

ω_B – массовая доля основного компонента B в чистом веществе, %;

τ – интервал времени между взвешиваниями ИМ, мин.

Оценка неопределенности пересчета в массовую концентрацию

$$\rho_i = x_i \frac{M_i P}{Z_S R T} \cdot 1000, \quad (43)$$

где ρ_i – массовая концентрация i -го компонента, мг/м³;

x_i – молярная доля i -го компонента;

Z_S – коэффициент сжимаемости смеси;

M_i – молярная масса i -го компонента, г/моль;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль·К);

P – абсолютное давление, Па;

T – температура, К.

$$Z_S = \sum_{i=1}^N (x_i \cdot Z_i), \quad (44)$$

где Z_i – коэффициент сжимаемости i -го компонента смеси;

N – количество компонентов смеси.

$$u(\rho_i) = \sqrt{u(x_B)^2 + u(M_S)^2}, \quad (45)$$

где $u(x_B)$ – неопределенность молярной доли определяемого компонента x_B ;

$u(M_S)$ – неопределенность молярной массы определяемого компонента, обусловленная неопределенностью пересчета молярной доли определяемого компонента в массовую концентрацию.

$$u(M_S) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N-1} ((M_i - M_N)^2 u^2(x_i))}, \quad (46)$$

где $u(x_i)$ – стандартная неопределенность молярной доли компонента;

M_i – молярная масса i -го компонента, г/моль;

M_N – молярная масса газа-разбавителя, г/моль;

M_S – молярная масса газовой смеси, г/моль.

10 Получение ЭС с заданными характеристиками:

- ЭС со значением молярной доли определяемого компонента в ГС,
- ЭС с пересчитанным из молярной доли значением массовой концентрации определяемого компонента в ГС

$$u(x_B) = \sqrt{u_{\text{взвеш}}(N_{\text{разб}})^2 + u_{\text{чист опр}}(x_1)^2 + u_{\text{чист}}^2 + u_{\text{вер}}^2 + \sum_{k=1}^{(N_{\text{разб}})-1} u_{\text{вер}k}^2 + \sum_{k=1}^{(N_{\text{разб}})} u_{\text{абск}}^2}, \quad (47)$$

$$u(\rho_B) = \sqrt{u(x_B)^2 + u(M_S)^2} \quad (48)$$

Оценена стандартная неопределенность молярной доли x_B и массовой концентрации ρ_B по формулам (47) и (48) определяемого компонента в газовой смеси – ЭС в зависимости от:

- оптимизированного ступенчатого способа приготовления гравиметрических газовых смесей $u_{\text{взвеш}}(N_{\text{разб}})$,
- определения чистоты химически активных веществ на первой ступени приготовления гравиметрических газовых смесей $u_{\text{чист опр}}(x_1)$ и определения чистоты остальных чистых газов, используемых при приготовлении смеси $u_{\text{чист}}$,
- результата оценки пассивации внутренней поверхности баллонов на каждой ступени гравиметрического приготовления газовых смесей $u_{\text{абск}}$,
- верификации молярной доли газовых смесей на каждой k -ступени гравиметрического приготовления $u_{\text{вер}k}$, в том числе на конечной ступени $u_{\text{вер}}$ и с расширением на верификацию с газовой смесью, приготовленной динамическим гравиметрическим методом с применением ИМ,
- пересчета молярной доли в массовую концентрацию определяемого компонента в ГС – ЭС $u(\rho_B)$.

Проведены экспериментальные исследования по совершенствованию воспроизведения единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах путем изготовления ЭС - ГС с различными определяемыми компонентами с расчетом неопределенности по формуле (47) согласно группам ГС. В результате исследований были улучшены МХ ГПЭ, как в части расширения диапазона воспроизведения единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, так и в части уменьшения расширенной неопределенности воспроизведения (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты экспериментальных исследований МХ ЭС - ГС с молярной долей определяемых компонентов согласно группам ГС

Группы газовых смесей	Компонентный состав	Значение молярной доли определяемого компонента x_B , %	Относительная расширенная неопределенность при $k=2$, % $U(x_B)=2 \cdot u(x_B)/x_B \cdot 100$
Газовые смеси и чистые газы на основе инертных и постоянных газов	He	99,99999	$3,3 \cdot 10^{-6}$
	CO	$1,51 \cdot 10^{-8}$	6,6
	N ₂	остальное	-
	SF ₆	$1,52 \cdot 10^{-8}$	6,6
	N ₂	остальное	-
Газовые смеси на основе углеводородных газов (бинарные и многокомпонентные)	CH ₄	0,00205	1,2
	C ₂ H ₂	0,00202	1,2
	C ₂ H ₄	0,00207	1,2
	C ₂ H ₆	0,00207	1,2
	Ar	остальное	-
Газовые смеси, содержащие ароматические углеводороды (бензол, метил-, этил- и винилбензол, о-, м- и п-ксилолы)	C ₆ H ₆	$5,12 \cdot 10^{-7}$	2,5
	C ₇ H ₈	$5,07 \cdot 10^{-7}$	2,5
	C ₈ H ₁₀	$5,23 \cdot 10^{-7}$	2,5
	о-C ₈ H ₁₀	$4,98 \cdot 10^{-7}$	2,5
	м-C ₈ H ₁₀	$5,17 \cdot 10^{-7}$	2,5
	п-C ₈ H ₁₀	$5,04 \cdot 10^{-7}$	2,5
	N ₂	остальное	-
Смеси сжиженных углеводородных газов (СУГ)	i-C ₄ H ₁₀	10,14	0,5
	n-C ₄ H ₁₀	10,19	0,5
	C ₃ H ₈	79,67	0,15
	C ₆ H ₁₄	30,20	0,3
	C ₇ H ₁₆	4,01	0,75
	C ₆ H ₁₂	65,79	0,2
Газовые смеси, содержащие химически активные газы, кроме газовых смесей с серосодержащими соединениями	NO ₂	0,004522	0,5
	N ₂	остальное	-
	NH ₃	0,000403	1,2
	N ₂	остальное	-
Газовые смеси с серосодержащими соединениями	COS	0,0001056	1,0
	N ₂	остальное	-
	SO ₂	0,000532	1,0
	N ₂	остальное	-
	CS ₂	0,001242	0,6
	N ₂	остальное	-
Газовые смеси с кислород- и азотсодержащими соединениями	C ₂ H ₅ OH	0,01185	0,5
	N ₂	остальное	-
Газовые смеси с галогенсодержащими компонентами (в том числе хладоны)	CCl ₂ F ₂	0,05107	0,5
	N ₂	остальное	-
	CH ₂ F ₂	0,03506	0,5
	C ₂ HF ₅	0,01526	0,5
	N ₂	остальное	-

Результаты пересчета молярной доли в массовую концентрацию для определяемых компонентов в ЭС - ГС представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты экспериментальных исследований МХ ЭС - ГС с массовой концентрацией определяемых компонентов

Определяемый компонент в ГС	Значение молярной доли определяемого компонента x_B , %	Значение массовой концентрации определяемого компонента * ρ_B , мг/м ³	Относительная расширенная неопределенность при $k=2$, % $U(x_B)=2u(x_B)/x_B \cdot 100$ $U(\rho_B)=U(x_B)$
Оксид углерода (CO)	$2,4 \cdot 10^{-4}$	3,0	1,2
Диоксид азота (NO ₂)	$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,1	1,2
Оксид азота (NO)	$0,3 \cdot 10^{-4}$	0,4	1,5
Аммиак (NH ₃)	$0,13 \cdot 10^{-4}$	0,1	2,5
Бензол (C ₆ H ₆)	$0,17 \cdot 10^{-6}$	0,06	2,5
Метилбензол (C ₇ H ₈)	$0,15 \cdot 10^{-4}$	0,6	2,5
Этилбензол (C ₈ H ₁₀)	$0,42 \cdot 10^{-6}$	0,02	2,5
Диоксид серы (SO ₂)	$0,02 \cdot 10^{-4}$	0,05	3,5
Сероводород (H ₂ S)	$0,5 \cdot 10^{-6}$	0,008	3,5
* соответствует ПДК атмосферного воздуха при температуре 0°C и давлении 101,3 КПа			

В таблице 3 представлены метрологические характеристики ГПЭ.

Таблица 3 – Метрологические характеристики ГПЭ

Применение ГПЭ	Диапазон воспроизведения и передачи единиц содержания компонентов	Относительная расширенная неопределенность U ($k=2$)
Воспроизведение и передача единицы молярной доли компонентов в чистых веществах (газах), в ГС, в том числе ГКС	от $1,5 \cdot 10^{-8}$ % до 99,99999 %	от 6,6 % до $3,3 \cdot 10^{-6}$ %
Воспроизведение и передача единицы массовой концентрации компонентов в ГС	от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,5 \cdot 10^3$ мг/м ³	от 3,5 % до 0,8 %

В результате проведенных исследований, а также с учетом включения в состав ГПЭ специализированного комплекса для решения задач по воспроизведению единиц содержания озона, горючих и взрывоопасных компонентов, измерению отношения изотопов углерода был утвержден ГПЭ единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019. Разработана Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, устанавливающая порядок передачи единиц от ГПЭ ГЭТ 154-2019 вторичным эталонам, рабочим эталонам и средствам измерений (Приказ Росстандарта № 2315 от 31.12.2020 г.).

В главе рассмотрены вопросы **контроля стабильности воспроизведения единиц содержания компонентов ГПЭ**.

Разработан и применен алгоритм комплексной верификации, который реализован в программном обеспечении для ЭВМ GasGravi, обеспечивающий контроль стабильности воспроизведения единиц содержания компонентов ГПЭ путем получения необходимой информации за счет независимых воспроизведений при изготовлении не менее двух ЭС хЭС, включающих все

процедуры на каждой многофункциональной эталонной установке и оценку результатов по критерию сопоставимости ЭС с расширенной неопределенностью ЭС $U_{ЭС}$ при $k = 2$

$$|x_{ЭС1} - x_{ЭС2}| \leq U_{ЭС}, \quad (49)$$

где $x_{ЭС1}$ – значение молярной доли определяемого компонента в 1-ой газовой смеси – эталоне сравнения;

$x_{ЭС2}$ – значение молярной доли определяемого компонента во 2-ой газовой смеси – эталоне сравнения (приведенное к значению $x_{ЭС1}$ с учетом полученных аналитических сигналов);

$U_{ЭС}$ – расширенная неопределенность ЭС при коэффициенте охвата $k=2$.

Алгоритм проведения комплексной верификации представлен на рисунке 5.

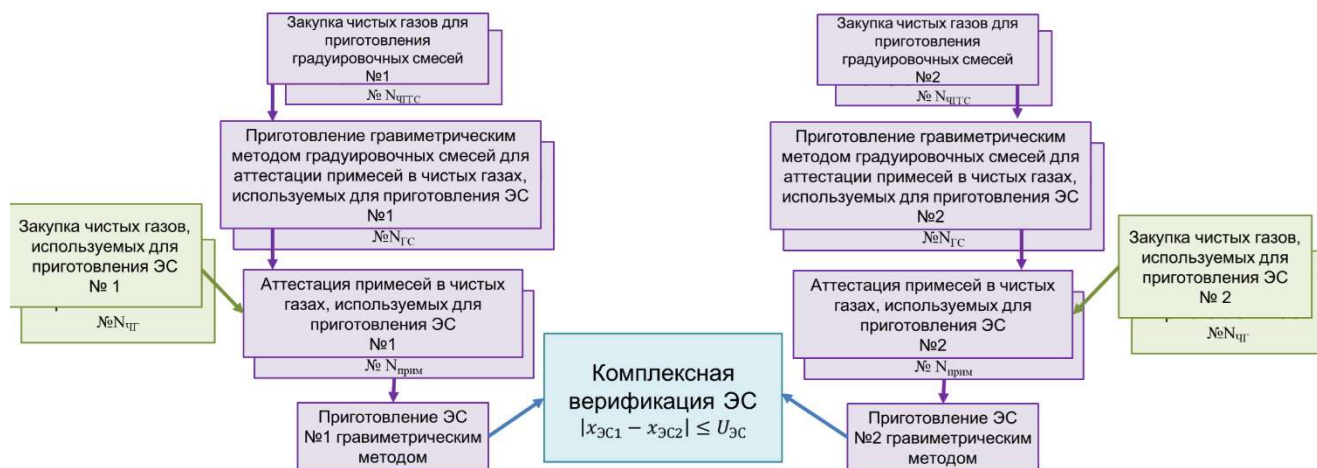


Рисунок 5 – Алгоритм комплексной верификации

Процедура контроля стабильности представляет собой верификацию ЭС – ГС в БД, изготовленных в количестве не менее 2-х экземпляров, каждый из которых изготовлен как единственный экземпляр в индивидуальном порядке из индивидуальных исходных ЧГ, которые были аттестованы на примеси на соответствующих эталонных установках, и были использованы только для изготовления одного данного конкретного экземпляра ЭС. Таким образом, процедура контроля стабильности позволяет оценить результат воспроизводимости на основе изготовления единичных экземпляров ГС одного номинального содержания компонентов, полностью независимо изготовленных друг от друга и которая позволит контролировать стабильность воспроизведения единиц содержания компонентов путем периодического изготовления ЭС на ГПЭ нового поколения. Оценка стабильности воспроизведения единиц содержания компонентов согласно представленному алгоритму комплексной верификации с выполнением критерия (49) уменьшает трудоемкость контроля стабильности в 2 раза, так как контроль стабильности проводится один раз по изготовленным ЭС, а не на каждом эталонном комплексе отдельно – в первую очередь, отдельно на комплексе по определению чистоты вещества и на комплексе по проведению верификации после гравиметрического приготовления газовых смесей.

В третьей главе представлены результаты совершенствования методов и средств передачи единиц содержания компонентов от ГПЭ к эталонным установкам предприятий - изготовителей, обеспечивающие существенное уменьшение используемых «технологических» и «контрольных» транспортируемых ЭС.

Рассмотрена процедура изготовления ЭС – СО ГС, представленная на рисунке 6. Из рисунка 6 видно, что изготовление ЭС - СО ГС в БД – это сложный трудоемкий процесс, включающий в себя несколько этапов, связанных с определением чистоты веществ, изготовлением из них промежуточных гравиметрических газовых смесей минимум по две штуки, верификации изготовленных смесей с целью отбора образцов и конечного изготовления гравиметрических газовых смесей. При этом каждый этап сопровождается подготовкой соответствующих баллонов и вентилей под заполнение.

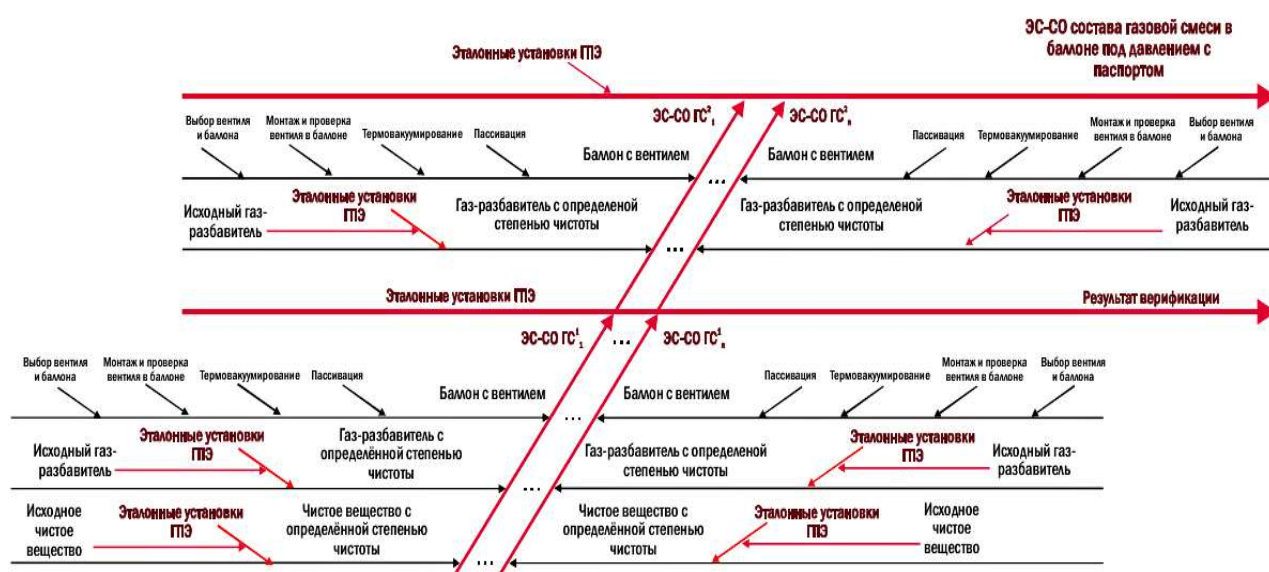


Рисунок 6 – Диаграмма «причина – следствие» изготовления ЭС-СО ГС

В настоящее время на предприятиях – изготовителях СО ГС 1 и 2-го разрядов эксплуатируется около 150 эталонных установок в составе РЭ, для которых требуется ежегодно около 2500 ЭС-СО ГС с целью обеспечения изготовления в год до 120 тыс. СО ГС 1 и 2-го разрядов, так как передача единицы содержания от ГПЭ с помощью ЭС к СО ГС в БД осуществляется методом компарирования на эталонных установках (ЭУ) предприятий – изготовителей и, таким образом, ЭС является элементом технологического процесса изготовления СО ГС в БД. Поэтому основное требование к такому ЭС – максимально полное совпадение метрологических и технических характеристик с выпускаемым СО ГС в БД.

Проведена оценка максимально возможного годового объема выпуска ЭС-СО ГС. Общая годовая трудоемкость выполнения метрологических работ на ГПЭ ($T_{ГПЭ}$) составила 19800 чел·ч. С учетом установленной трудоемкости проведения работ в рамках постоянных метрологических работ на ГПЭ ($T_{ГМП} = 4600$ чел·ч), международных сличений ($T_{МС} = 5200$ чел·ч), НИОКР, в том числе совершенствования ГПЭ ($T_{НИОКР} = 5000$ чел·ч), определена трудоемкость выпуска всей со-

вокупности ЭС - СО ГС, которая составила 5000 чел·ч. Учитывая, что средняя трудоемкость изготовления одного ЭС - СО ГС ($t_{ЭС}$) составила 10 чел·ч, количество выпускаемых за 1 год ЭС - СО ГС ($Q_{ЭС}$), рассчитываемое по формуле

$$Q_{ЭС} = \frac{T_{ГПЭ} - T_{ПМР} - T_{МС} - T_{НИОКР}}{t_{ЭС}} \quad (50)$$

составило 500 шт.

Годовой объем выпуска «технологических» ЭС-СО ГС, используемых при изготовлении СО ГС в БД, и «контрольных» ЭС-СО ГС, используемых при проведении аттестации РЭ, представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Объем выпуска ЭС - СО ГС

Классификация ЭС-СО ГС	Объем выпуска в год, шт.
«Технологические» транспортируемые ЭС - использование на РЭ для изготовления СО ГС 1 и 2-го разрядов	380
«Контрольные» транспортируемые ЭС - использование при проведении аттестации РЭ в качестве «зашифрованных проб» на предприятии	60
«Контрольные» ЭС - использование при проведении аттестации РЭ для контроля МХ СО ГС на ГПЭ	60

В настоящее время на большинстве предприятий, где функционируют ВЭТ, применяют процедуру приготовления ГС только с целью попадания в заданный допуск. ГС изготавливаются из ЧГ по техническим условиям и национальным стандартам, что приводит к частым бракам и отрицательным результатам при аттестации РЭ. ВЭТ нового типа разработаны в соответствии с требованиями МИ 3690. Включение в состав ВЭТ нового типа эталонной аппаратуры для определения чистоты вещества (газа) и газосмесительной аппаратуры позволяет применять ВЭТ для воспроизведения единицы молярной доли компонентов с целью выпуска СО ГС 0-го разряда. Это позволяет обеспечить изготовление СО ГС 1 и 2-го разрядов на РЭ в полном объеме и исключить из процедуры выпуска СО ГС в БД изготовление «технологических» ЭС - СО ГС в БД.

Разработана физико-математическая модель передачи единицы молярной доли компонентов от ГПЭ к СО ГС в БД, учитывающая воспроизведение единицы молярной доли компонентов на ВЭТ путем изготовления СО ГС и ЧГ 0-го разряда и приведения единиц содержания примесей в ЧГ к ГПЭ. Ниже представлена система выражений, описывающих физико-математическую модель

$$x_B = 100 - \left(\sum_{i=1}^n x_i + \sum_{j=1}^m x_j \right), \quad (51)$$

$$x_i = x_i^{ЭС} \cdot \frac{A_i}{A_i^{ЭС}}, \quad (52)$$

$$x_B^{II} = \frac{\frac{M^I}{\mu^I} \cdot x_B^I + \frac{M^{III}}{\mu^{III}} \cdot x_B^{III}}{\frac{M^I}{\mu^I} + \frac{M^{III}}{\mu^{III}}}, \quad (53)$$

где x_B – молярная доля основного компонента B в чистом газе (или веществе) в СО ЧГ, %;

x_i – измеренное значение молярной доли i -го примесного компонента в СО ЧГ, %;

x_j – молярная доля j -го примесного компонента в СО ЧГ, соответствующая $\frac{1}{2}$ пределу обнаружения, %;

$x_i^{\text{ЭС}}$ – значение молярной доли i -го примесного компонента в ЭС - СО ЧГ, %;

A_i – показание установки при измерении молярной доли i -го примесного компонента в СО ЧГ 0-го разряда, %;

$A_i^{\text{ЭС}}$ – показание установки при измерении молярной доли i -го примесного компонента в ЭС - СО ЧГ, %;

x_B^{II} – молярная доля компонента B в приготовленной ГС, %;

x_B^I – молярная доля компонента B в исходной ГС, %; x_B^{III} – молярная доля компонента B в газе-разбавителе, %;

M^I, M^{III} – массы смешиваемых газов, г;

μ^I, μ^{III} – молярные массы смешиваемых газов, г/моль.

На рисунке 7 представлен алгоритм воспроизведения единицы молярной доли компонентов в ГС – СО ГС 0-го разряда.

Данный алгоритм воспроизведения единицы молярной доли компонентов в ГС – СО ГС 0-го разряда включает как воспроизведение единицы молярной доли компонентов в ЧГ, так и приведение единицы молярной доли компонентов в СО ЧГ 0-го разряда к ЭС-СО ЧГ. СО ЧГ 0-го разряда используются как для изготовления СО ГС 0-го разряда, так и для самостоятельного выпуска с целью применения на входе генераторов ГС 1 и 2-го разрядов, а также в качестве газ-носителя в хроматографах.

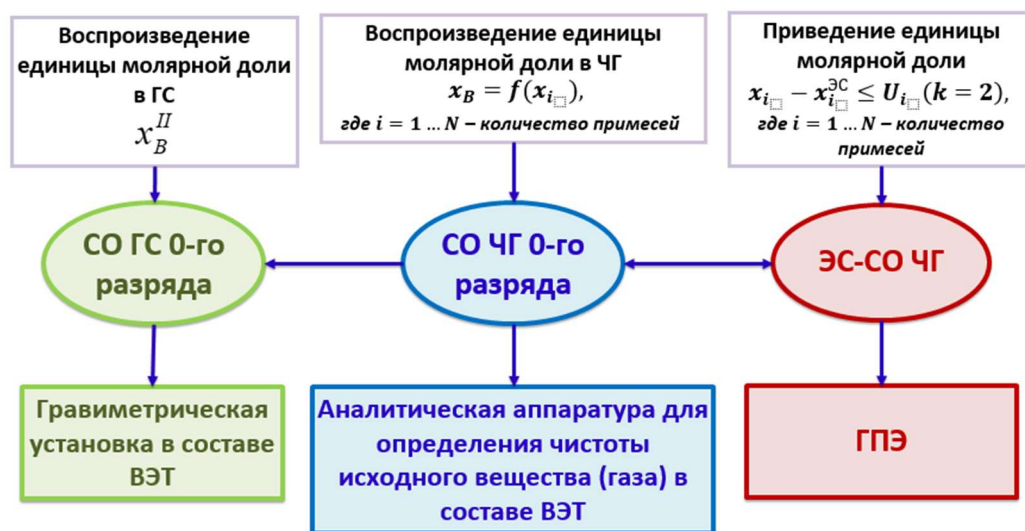


Рисунок 7 – Алгоритм воспроизведения единицы молярной доли компонентов в ГС – СО ГС 0-го разряда

Результаты экспериментальных исследований воспроизведения единицы молярной доли основных компонентов в **ЧГ** на ВЭТ нового типа путем исследований МХ **ЧГ** 0-го разряда представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты экспериментальных исследований МХ **ЧГ** 0-го по группам **ГС**

Группы ГС	ЧГ	Значение молярной доли основного компонента в ЧГ $x^{ЧГ}_B, \%$	Относительная расширенная неопределенность при $k=2, \%$ $U(x^{ЧГ}_B)$
Газовые смеси и чистые газы на основе инертных и постоянных газов	He	99,9999	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Газовые смеси на основе углеводородных газов (бинарные и многокомпонентные)	CH ₄	99,9	0,1
Газовые смеси, содержащие ароматические углеводороды (бензол, метил-, этил- и винилбензол, о-, м- и п-ксилолы)	C ₆ H ₆	99,0	1,0
Смеси сжиженных углеводородных газов (СУГ)	C ₃ H ₈	99,0	1,0
Газовые смеси, содержащие химически активные газы, кроме газовых смесей с серосодержащими соединениями	NO ₂	99,5	0,5
Газовые смеси с серосодержащими соединениями	SO ₂	99,2	0,8

Результаты экспериментальных исследований воспроизведения единицы молярной доли компонентов в газовых смесях на ВЭТ нового типа путем исследования МХ **СО ГС** 0-го разряда с молярной долей определяемых компонентов согласно группам **ГС** приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты экспериментальных исследований МХ **СО - ГС** 0-го разряда с молярной долей определяемых компонентов согласно группам **ГС**

Группы ГС	Компонентный состав	Значение молярной доли определяемого компонента в ГС $x^{II}_B, \%$	Относительная расширенная неопределенность при $k=2, \%$ $U(x_B)=2 \cdot u(x_B)/x_B \cdot 100$
Газовые смеси и чистые газы на основе инертных и постоянных газов	CO	$1,5 \cdot 10^{-8}$	13
	N ₂	остальное	-
	SF ₆	$1,5 \cdot 10^{-8}$	13
	N ₂	остальное	-
Газовые смеси на основе углеводородных газов (бинарные и многокомпонентные)	CH ₄	0,00204	2,5
	C ₂ H ₂	0,00203	2,5
	C ₂ H ₄	0,00206	2,5
	C ₂ H ₆	0,00205	2,5
	Ar	остальное	-
Газовые смеси, содержащие ароматические углеводороды (бензол, метил-, этил- и винилбензол, о-, м- и п-ксилолы)	C ₆ H ₆	$5,12 \cdot 10^{-7}$	5
	C ₇ H ₈	$5,02 \cdot 10^{-7}$	5
	C ₈ H ₁₀	$5,10 \cdot 10^{-7}$	5
	о-C ₈ H ₁₀	$4,99 \cdot 10^{-7}$	5
	м-C ₈ H ₁₀	$5,11 \cdot 10^{-7}$	5
	р-C ₈ H ₁₀	$5,01 \cdot 10^{-7}$	5
	N ₂	остальное	-

Окончание таблицы 6

Группы ГС	Компонентный состав	Значение молярной доли определяемого компонента в ГС x_B^H , %	Относительная расширенная неопределенность при $k=2$, % $U(x_B)=2 \cdot u(x_B)/x_B \cdot 100$
Смеси сжиженных углеводородных газов (СУГ)	i-C ₄ H ₁₀	10,01	1
	n-C ₄ H ₁₀	10,11	1
	C ₃ H ₈	79,30	0,4
	C ₆ H ₁₄	30,11	0,6
	C ₇ H ₁₆	4,11	1,5
	C ₆ H ₁₂	65,56	0,5
Газовые смеси, содержащие химически активные газы, кроме газовых смесей с серосодержащими соединениями	NO ₂	0,004511	1,0
	N ₂	остальное	-
	NH ₃	0,000410	2,5
	N ₂	остальное	-
Газовые смеси с серосодержащими соединениями	COS	0,0001080	2,0
	N ₂	остальное	-
	SO ₂	0,000588	2,0
	N ₂	остальное	-
	CS ₂	0,001302	1,5
	N ₂	остальное	-
Газовые смеси с кислород- и азотсодержащими соединениями	C ₂ H ₅ OH	0,01225	1,0
	N ₂	остальное	-
Газовые смеси с галогенсодержащими компонентами (в том числе хладоны)	CCl ₂ F ₂	0,05255	1,0
	N ₂	остальное	-
	CH ₂ F ₂	0,04005	1,0
	C ₂ HF ₅	0,012056	1,0
	N ₂	остальное	-

Были разработаны требования к метрологическим характеристикам новых типов «контрольных» ЭС - СО **ЧГ** и утверждены ЭС – специализированные СО состава **ЧГ** в баллонах малого объема (N₂, He, Ar, H₂, O₂, CO, CO₂, CH₄, Kr, Ne, Xe, C₃H₈, C₂H₄, C₂H₆) с нормированным содержанием примесей Ne, He, H₂, Ar, Xe, Kr, N₂, CH₄, CO, CO₂, O₂, H₂O, C₂-C₄, C₃-C₈ (ГСО 12799-2025 – ГСО 12812-2025). Разработана новая линия передачи единицы молярной доли **ЧГ** в рамках совершенствования ГПС по передаче единиц содержания компонентов от ГПЭ. В таблице 7 представлены требования к МХ СО **ЧГ** 0 и 1-го разрядов.

Таблица 7 – Требования к МХ ЭС-СО **ЧГ** и СО **ЧГ** 0 и 1-го разрядов

Статус СО состава ЧГ	Диапазон измерений, %	Относительная расширенная неопределенность* при $k=2$, %
ЭС-СО	98 – 99,99999	0,2 – 5·10 ⁻⁶
СО 0-го разряда	98 – 99,9999	0,5 – 1·10 ⁻⁴
СО 1-го разряда	98 – 99,99	1,0 – 1·10 ⁻²
*соответствует доверительным границам относительной погрешности при P=0,95.		

Таким образом, разработана физико-математическая модель передачи единицы молярной доли компонентов от ГПЭ к ЭУ предприятий – изготовителей на основе воспроизведения еди-

ницы молярной доли компонентов в **ЧГ** и **ГС** **вторичными эталонами нового типа** и приведения единицы молярной доли компонентов в **ЧГ** к ГПЭ с помощью разработанных «контрольных» ЭС - СО **ЧГ** с нормированным комплексом примесных компонентов, что обеспечивает исключение применения «технологических» транспортируемых ЭС - СО **ГС**.

В настоящее время аттестация РЭ включает в себя измерение молярной доли компонентов в зашифрованных «контрольных» ЭС - СО **ГС** на аппаратуре, входящей в состав РЭ, и контроль МХ СО **ГС** 1 и 2-го разрядов на комплексах аппаратуры ГПЭ. Данный способ аттестации подразумевает транспортировку баллонов с **ГС** под давлением между ГПЭ и РЭ. Для исключения транспортировки баллонов с «контрольными» ЭС-СО **ГС** предложено разработать новые методы аттестации РЭ, на которых выпускаются СО **ГС** 1 и 2-го разрядов. Была разработана Рекомендация по методу аттестации РЭ на основе ИК-Фурье спектрометров с применением цифровой спектральной модели ЭС-СО **ГС** (МИ 3693-2025).

В главе рассмотрен способ аттестации РЭ на основе ИК-Фурье спектрометра с применением цифровой спектральной модели ЭС-СО **ГС** для выпуска СО **ГС** 1 и 2-го разрядов.

На рисунке 8 показана типовая аттестация РЭ на основе ИК-Фурье спектрометра с применением «контрольных» ЭС - СО **ГС** для выпуска СО **ГС** 1-го разряда.



$x_{со}^{эу}$ – значение молярной доли определяемого компонента в ЭС, полученное на ЭУ,
 $x_{эс}$ – значение молярной доли определяемого компонента в ЭС – зашифрованной пробе,
 $U(x_{со})$ – значение расширенной неопределенности молярной доли в СО **ГС** в БД.

Рисунок 8 – Аттестация РЭ на основе ИК-Фурье спектрометра с применением «контрольных» ЭС - СО **ГС**

Аттестация РЭ на основе ИК-Фурье спектрометра с применением цифровой спектральной модели ЭС - СО **ГС** для выпуска СО **ГС** 1-го разряда представлена на рис. 9. Используется количественное сравнение параметров спектральной цифровой модели ЭС-СО **ГС**, пересылаемой посредством информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», с параметрами изготовленного СО **ГС** на РЭ с использованием спектральной цифровой модели, что позволяет отказаться от необходимости пересылки «контрольных» ЭС-СО **ГС** предприятиям – изготовителям **ГС** в БД. Вместо баллонов с ЭС-СО **ГС** предлагается использовать спектры пропускания **ГС**, измеренные с помощью ИК-Фурье спектрометров, оснащенных газовыми кюветами (рисунок 10).

Проводится расчет значения молярной доли определяемого компонента в целевой ГС по значению молярной доли определяемого компонента в ЭС-СО ГС с помощью ИК спектров пропускания целевой и эталонной ГС, измеренных на разных ИК-Фурье спектрометрах.



Рисунок 9 – Аттестация РЭ на основе ИК-Фурье спектрометра с применением цифровой спектральной модели ЭС - СО ГС для выпуска СО ГС 1-го разряда

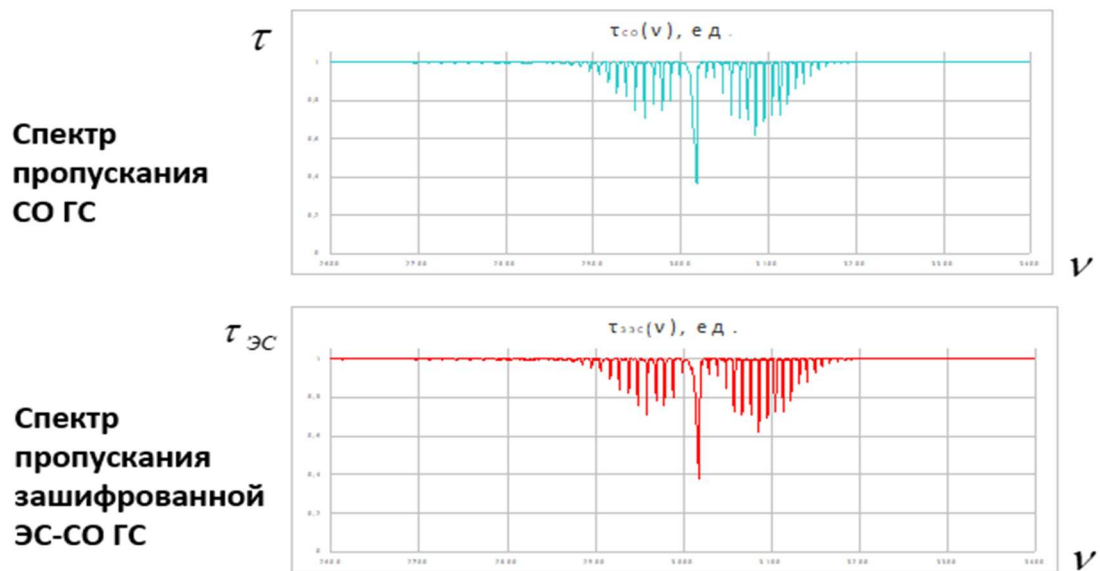


Рисунок 10 – Спектры пропускания ГС

В основе лежит сравнение спектра пропускания смеси, изготовленной на ГПЭ, и измеренного с помощью ИК-Фурье спектрометра в составе ГПЭ со спектром пропускания смеси, изготовленной на РЭ, и измеренного с помощью ИК-Фурье спектрометра в составе РЭ.

Определены источники неопределенности рассчитанного значения молярной доли определяемого компонента в целевой газовой смеси, которые можно разбить на две группы:

- источники неопределенности, не связанные с параметрами ИК-Фурье спектрометров;
- источники, связанные с различием параметров ИК-Фурье спектрометров.

К первой группе источников неопределенностей относятся:

- молярная доля определяемого компонента в эталонной газовой смеси;
- оптическая длина кюветы, с помощью которой регистрировался спектр эталонной смеси;
- давление эталонной смеси в кювете при регистрации эталонного спектра;
- температура эталонной смеси в кювете при регистрации эталонного спектра;
- оптическая длина кюветы, с помощью которой регистрировался спектр целевой смеси;

- давление эталонной смеси в кювете при регистрации целевого спектра;
- температура эталонной смеси в кювете при регистрации целевого спектра.

Ко второй группе источников неопределенностей относятся:

- неопределенность, связанная с несовпадением шкал волновых чисел или длин волн для эталонного и целевого спектров;
- неопределенность, связанная с различающимися амплитудными и фазовыми модуляциями интерферометров ИК-Фурье спектрометров, с помощью которых регистрировались спектры пропускания эталонной и целевой смесей;
- неопределенность, связанная с разными способами обработки интерферограмм по ИК-Фурье спектрометрам, с помощью которых регистрировались спектры пропускания эталонной и целевой смесей;
- различие аппаратных функций ИК-Фурье спектрометров, с помощью которых регистрировались спектры пропускания эталонной и целевой смесей.

Предложена модель по исключению влияния источников неопределенности второй группы, связанной с параметрами применяемых ИК-Фурье спектрометров. Построена модель пересчета спектра пропускания, измеренного на одном ИК-Фурье спектрометре к спектру пропускания, измеренного на другом ИК-Фурье спектрометре.

Приведение спектра, измеренного на одном ИК-Фурье спектрометре, к спектру, измеренному на другом ИК-Фурье спектрометре, сводится к решению трех задач:

- совмещение шкалы волновых чисел спектров приборов, используя интерполяцию,
- расчет отношения амплитудных модуляций интерферометров двух спектрометров и разности фазовых модуляций интерферометров двух спектрометров по эталонным спектрам одной и той же смеси, подаваемой в кюветы одинаковой длины,
- применение рассчитанных параметров при пересчете спектров.

Указанный выше подход однозначно применим при использовании ИК-Фурье спектрометров одного производителя, которые используются в составе РЭ.

Для газовых компонентов, для которых зависимость поглощения в спектре от волнового числа меняется плавно (некоторые фреоны, некоторые спирты, эфиры), а также при регистрации спектров с низким разрешением (4 см^{-1} , 8 см^{-1}), фазовую и амплитудную модуляции интерферометров ИК-Фурье спектрометров можно считать эквивалентными или для низких разрешений, отсутствующими. В этом случае задача сводится к совмещению шкалы волновых чисел спектров приборов. В этом случае основными источниками неопределенности будут давление и температура газовой смеси в кювете, а также неопределенность оптической длины кюветы.

Были установлены: перечень определяемых компонентов и диапазоны молярной доли компонентов СО ГС 1 и 2-го разрядов, а также соответствующие им спектральные диапазоны анализа и ЭС - СО ГС, которые могут применяться в виде цифровой модели (таблица 8).

Таблица 8 – Перечень СО ГС 1 и 2-го разрядов с определяемыми компонентами

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли, %	Спектральный диапазон анализа, см^{-1}	ЭС - СО
SO ₂	0,1 – 10	1000 – 1400	ГСО 10774-2016
NO	0,5 – 30	1850 – 1970	

Окончание таблицы 8

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли, %	Спектральный диапазон анализа, см ⁻¹	ЭС - СО
CH ₄	0,01 – 10	1180 – 1400, 2800 – 3200	ГСО 10768-2016
CO	0,01 – 10	2000 – 2250	
CH ₃ OH	0,1 – 6	900 – 1030, 1035 – 1150, 2600 – 3200	ГСО 10769-2016
SF ₆	0,0001 – 10	570 – 1800	ГСО 10768-2016
N ₂ O	0,0001 – 10	1100 – 1350, 2100 – 2620, 3400 – 3520	
C ₂ H ₂ F ₄ (R-134a)	0,0001 – 10	500 – 1600	ГСО 10775-2016
C ₂ Br ₂ F ₄ (R-114b2)	0,0001 – 10	600 – 1400	
C ₂ H ₃ Cl (винилхлорид)	0,1 – 10	540 – 1900	
C ₂ H ₆ S	0,1 – 10	640 – 1500, 2650 – 3200	ГСО 10771-2016
C ₂ H ₆ S ₂	0,1 – 10	900 – 1600, 2800 – 3200	
C ₂ HCl ₃	0,1 – 10	600 – 1000	ГСО 10775-2016
C ₄ H ₁₀ O	0,1 – 10	740 – 1550, 2500 – 3200	ГСО 10769-2016
C ₃ HF ₇ (R-227ea)	0,0001 – 10	650 – 1600	ГСО 10775-2016
CCl ₂ F ₂ (R-12)	0,0001 – 10	800 – 950, 1040 – 1190	
CF ₄ (R-14)	0,0001 – 10	1210 – 1340, 2130 – 2200	ГСО 10775-2016
CHClF ₂ (R-22)	0,0001 – 10	730 – 880, 1040 – 1400, 2950 – 3090	
C ₂ HF ₅ (R-125)	0,0001 – 10	690 – 971, 1040-1480, 2950 – 3050	
CH ₂ F ₂ (R-32)	0,0001 – 10	960 – 1270, 1350 – 1470, 2740 – 3100	

Критерий соответствия результатов аттестации РЭ на основе ИК-Фурье спектрометра

$$|x_{\text{СО}}^{\text{ЭУ}} - x_{\text{ЭС}}| \leq U(x_{\text{СО}}), \quad (54)$$

$$x_{\text{ЭС}} = x_{\text{ЭС}}^{\text{пасп.}} \cdot \frac{L^{\text{ГПЭ}}}{L^{\text{РЭ}}} \cdot \frac{p^{\text{ГПЭ}}}{p^{\text{РЭ}}} \cdot \frac{(t^{\text{РЭ}} + 273,15)}{(t^{\text{ГПЭ}} + 273,15)}, \quad (55)$$

где $x_{\text{СО}}^{\text{ЭУ}}$ – значение молярной доли определяемого компонента в ЭС при аттестации ЭС как СО на ЭУ РЭ, %;

$x_{\text{ЭС}}^{\text{пасп.}}$ – паспортное значение молярной доли определяемого компонента в ЭС, %;

$x_{\text{ЭС}}$ – паспортное значение молярной доли определяемого компонента в ЭС, приведенное к условиям измерения спектров пропускания на аппаратуре РЭ при аттестации ЭС как СО, %;

$L^{\text{ГПЭ}}$ – длина кюветы при измерении спектра пропускания ЭС на аппаратуре ГПЭ, м;

$p^{\text{ГПЭ}}$ – давление ГС в кювете при измерении спектра пропускания ЭС на ГПЭ, кПа;
 $t^{\text{ГПЭ}}$ – температура ГС в кювете при измерении спектра пропускания ЭС на ГПЭ, °С;
 $L^{\text{РЭ}}$ – длина кюветы при измерении спектра пропускания ЭС в качестве СО на аппаратуре РЭ, м;
 $p^{\text{РЭ}}$ – давление ГС в кювете при измерении спектра пропускания ЭС в качестве СО на аппаратуре РЭ, кПа;
 $t^{\text{РЭ}}$ – температура ГС в кювете при измерении спектра пропускания ЭС в качестве СО на аппаратуре РЭ, °С;
 $U(x_{\text{СО}})$ – расширенная неопределенность молярной доли определяемого компонента в СО ГС, %.

Результаты опробования цифровой модели на примере ГС на основе оксида азота, представленные в таблице 9, были признаны положительными.

Таблица 9 – Результаты опробования цифровой модели

Величина	Значение	
$x_{\text{ЭС}}^{\text{пасп.}}$	5,007 % мол.	
	ГПЭ	РЭ
L	20 мм	20 мм
P	101,40 кПа	101,65 кПа
t	21,9 °С	22,1 °С
$x_{\text{ЭС}}$	4,998 % мол.	
$x_{\text{СО}}^{\text{ЭУ}}$	4,994 % мол.	
$ x_{\text{СО}}^{\text{ЭУ}} - x_{\text{ЭС}} $	0,004 % мол.	
$U(x_{\text{СО}})$ при $k=2$	0,05 % мол.	

Данный метод аттестации имеет преимущества по сравнению с традиционными методами аттестации с применением транспортируемых ЭС: значительно снижается нагрузка, связанная с перевозкой баллонов с ГС по всей стране (баллоны с ГС являются грузом второго класса опасности), нет необходимости обеспечивать возврат баллонов к месту хранения ГПЭ, не требуется проводить контрольные измерения возвращенного ЭС на ГПЭ для подтверждения стабильности ЭС, наличие сохраненной цифровой модели на РЭ позволит использовать ее для выпуска СО ГС в БД соответствующего состава и содержания определяемого компонента.

Таким образом, разработан новый метод удаленной аттестации ЭУ для получения СО ГС 1 и 2-го разрядов, содержащих химически активные определяемые компоненты, имеющих спектр поглощения в инфракрасной области спектра, без использования «контрольных» транспортируемых ЭС - СО ГС за счет применения их цифровых спектральных моделей.

В главе рассмотрен **выходной контроль метрологических характеристик СО ГС в БД.**

Обеспечение использования новых методов и средств по передаче единиц содержания компонентов не будет эффективным без выходного контроля МХ СО ГС 1 и 2-го разрядов. В отличие от СИ, где проводится обязательная первичная поверка при выпуске из производства,

для СО применяется только метрологический контроль на уровне ГПЭ (первичная и периодическая аттестация ЭУ предприятий - изготовителей), контроль ОТК каждого СО ГС в БД на самом предприятии, при этом аккредитация в соответствии с требованиями ИСО 17034 и ИСО 17025 является добровольной. На рисунке 11 показаны способы выходного контроля метрологических характеристик выпускаемых СО ГС 1 и 2-го разрядов.



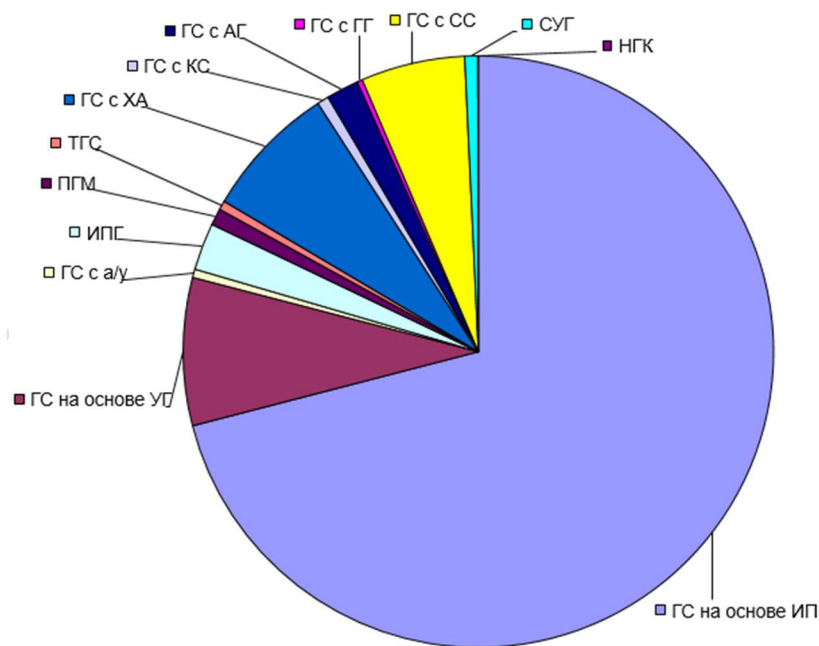
Рисунок 11 – Способы выходного контроля МХ СО ГС в БД

Анализ количества видов ГС, выпускаемых всеми предприятиями за год, показал, что существуют наиболее массово выпускаемые СО всеми предприятиями, что требует дополнительного контроля МХ каждого экземпляра вне зависимости от предприятия - изготовителя конкретного экземпляра.

Количество СО, выпускаемых 19 предприятиями – изготовителями СО в 2023 г., проиллюстрировано на диаграмме (рисунок 12).

Количество СО в рамках группы ГС на основе инертных и постоянных газов, выпущенных 19 предприятиями-изготовителями в 2023 г., составляет 75 % от общего объема выпуска всех экземпляров СО по группам ГС, поэтому необходимо разработать, в первую очередь, способ контроля метрологических характеристик СО ГС 1-го разряда, выпускаемых на основе инертных и постоянных газов.

В результате разработан алгоритм, имитирующий выходной контроль МХ каждой производимой ГС в БД, относящейся к группе ГС (инертные и постоянные газы), выпускаемой всеми предприятиями - изготовителями, с использованием разработанных специализированных многокомпонентных ГС, имеющих составы, соответствующие всем компонентам данной группы. Применены два вида специализированных многокомпонентных ГС для выходного контроля МХ ГС в БД, результаты которого можно распространить на выходной контроль ГС в БД, общим объемом около 80 тыс. единиц, выпускаемых предприятиями-изготовителями.



ГС на основе ИП – ГС на основе инертных и постоянных газов (бинарные и многокомпонентные),
 ГС на основе УГ – ГС на основе углеводородных газов,
 ГС с а/у – ГС, содержащие ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и др.),
 ИПГ – имитаторы природного газа, ПГМ – природный газ магистральный,
 ТГС – ГС для анализа трансформаторного масла (трансформаторные ГС),
 ГС с ХА – ГС, содержащие химически активные газы HCl, HF, Cl₂, NO₂ и др.,
 ГС с КС – ГС с кислородсодержащими соединениями,
 ГС с АС – ГС с азотсодержащими соединениями (кроме ГС, содержащих NO₂),
 ГС с ГГ – ГС с галогенсодержащими газами (кроме химически активных),
 ГС с СС – ГС с серосодержащими соединениями,
 СУГ – смеси сжиженных углеводородов,
 НГК – нестабильный газовый конденсат.

Рисунок 12 – Диаграмма выпуска СО по группам ГС в 2023 г.

При разработке контрольного образца (далее – КО) – специализированной ГС осуществлялся анализ реальных СО, аттестуемых на аппаратуре РЭ, принадлежащих конкретным предприятиям-изготовителям и относящихся к определенной группе ГС. В качестве КО выбирают СО с компонентным составом и содержанием определяемых компонентов, выпускаемый большинством предприятий. Так, для одной из самых распространенных групп ГС на основе инертных и постоянных газов были разработаны два КО, представленные в таблицах 10 и 11.

Таблица 10 – Специализированная ГС на основе инертных газов

Компонентный состав специализированной ГС	Номинальные значения молярной доли определяемого компонента в специализированной ГС, %	Относительная расширенная неопределенность (при $k=2$) определяемого компонента в СО ГС 1-го разряда, %	Количество предприятий-изготовителей
Ar	от 0,0001 до 0,01	от 5 до 2,5	6
Ne	от 0,0001 до 0,01	от 5 до 2,5	
He	от 0,0001 до 0,01	от 5 до 2,5	
Xe	от 0,0001 до 0,01	от 5 до 2,5	
Kr	от 0,0001 до 0,01	от 5 до 2,5	
N ₂	остальное		

Таблица 11 – Специализированная ГС на основе постоянных газов

Компонентный состав специализированной ГС	Номинальные значения молярной доли определяемого компонента в специализированной ГС, %	Относительная расширенная неопределенность (при $k=2$) определяемого компонента в СО ГС 1-го разряда, %	Количество предприятий-изготовителей
СО	от 0,001 до 0,5	от 4 до 1,5	6
СО ₂	от 0,001 до 0,5	от 4 до 1,5	
СН ₄	от 0,001 до 0,5	от 4 до 1,5	
С ₃ Н ₈	от 0,001 до 0,5	от 4 до 1,5	
N ₂	от 0,001 до 0,5	от 4 до 1,5	
H ₂	от 0,001 до 0,5	от 4 до 1,5	
He	остальное		

С помощью двух специализированных ГС был проведен контроль МХ СО в рамках всей группы ГС на основе инертных и постоянных газов по 12 образцам от 6 предприятий. При этом данная процедура имеет очень низкую трудоемкость – 24 чел·ч, что несравнимо с выходным контролем МХ каждого экземпляра на конкретном предприятии. Отрицательные результаты контроля по одному предприятию-изготовителю СО приводят к необходимости выявления причин несоответствия СО в рамках аттестации РЭ. Основные причины несоответствия результатов работы – это недостаточная оснащенность аналитическим оборудованием и недостаточная квалификация специалистов.

В главе проведен **анализ степени критичности состояния готовности предприятий-изготовителей ГС в БД в Российской Федерации к расширению номенклатуры и количеству выпускаемых СО** с целью получения информации для развития предприятий – изготовителей ГС в БД в соответствии с ГОСТ Р 51901.12-2007 (таблица 12).

Таблица 12 – Анализ степени критичности состояния готовности предприятий-изготовителей ГС в БД в Российской Федерации к расширению номенклатуры и количеству выпускаемых СО

Предприятия-изготовители СО	Федеральный округ РФ	Показатели уровня критичности			Показатель критичности выпуска СО	Степень критичности
		Обеспечение потребности в СО (П)	Недостаточная обеспеченность оборудованием (О)	Потребность в эталонах сравнения (Б)		
№ 1	Северо-Западный	9	2	2	36	Минимальная
№ 2		9	5	4	180	Увеличенная
№ 3	Центральный	9	5	5	225	Увеличенная
№ 4		9	5	4	180	Увеличенная
№ 5		9	6	6	324	Большая
№ 6		9	6	6	324	Большая
№ 7		9	6	6	324	Большая
№ 8	Уральский	9	6	7	378	Большая
№ 9		9	3	4	108	Минимальная
№ 10		9	9	6	486	Большая
№ 11		9	3	3	81	Минимальная
№ 12	Сибирский	9	7	7	441	Большая

Окончание таблицы 12

Пред- прия- тия-из- готови- тели СО	Федеральный округ РФ	Показатели уровня критичности			Показа- тель критично- сти вы- пуска СО	Степень критичности
		Обеспе- чение потребности в СО (П)	Недостаточная обеспеченность оборудованием (О)	Потреб- ность в эта- лонах срав- нения (Б)		
№ 13	Сибирский	9	8	9	648	Максималь- ная
№ 14		9	8	8	576	Максималь- ная
№ 15		9	6	6	324	Большая
№ 16		9	6	6	324	Большая
№ 17	Южный	9	6	6	324	Большая
№ 18	Приволжский	9	6	6	324	Большая
№ 19		9	8	8	576	Максималь- ная
№ 20		9	7	6	378	Большая

Анализ показал, что в Северо-Западном, Центральном и Уральском округах степень критичности готовности предприятий-изготовителей ГС в БД к расширению номенклатуры и количеству выпускаемых СО наилучшая. Следует отметить, что в Северо-Кавказском и Дальневосточном округах предприятия по производству СО ГС отсутствуют.

Необходимо разработать девять новых стандартов в соответствии с группами ГС. В стандартах должны быть установлены требования к компетентности и стабильному функционированию производителей стандартных образцов состава ГС в БД. Эти стандарты должны определять требования, в соответствии с которыми производят стандартные образцы. Они должны быть предназначен для использования производителем стандартных образцов состава ГС в БД в части регламентации общих процедур обеспечения качества. Стандарты должны охватывать производство всех стандартных образцов 0-го, 1-го, 2-го разрядов в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах.

Четвертая глава посвящена результатам международных ключевых сличений с 2010-2025 гг., подтверждающих высокий уровень и достоверность определения метрологических характеристик ГПЭ нового поколения в соответствии с группами ГС (таблица 13).

Посредством ключевого сличения устанавливается степень эквивалентности каждого национального измерительного эталона, которая количественно выражается двумя параметрами: отклонением от опорного значения ключевого сличения (или степенью эквивалентности D_i), и неопределенностью этого отклонения. Результаты сличений представляются в виде графиков (пример представлен на рисунке 13). Степень эквивалентности эталонов является критерием согласованности результатов участников (НМИ стран мира) с опорным значением ключевого сличения и, таким образом, согласованности между собой.

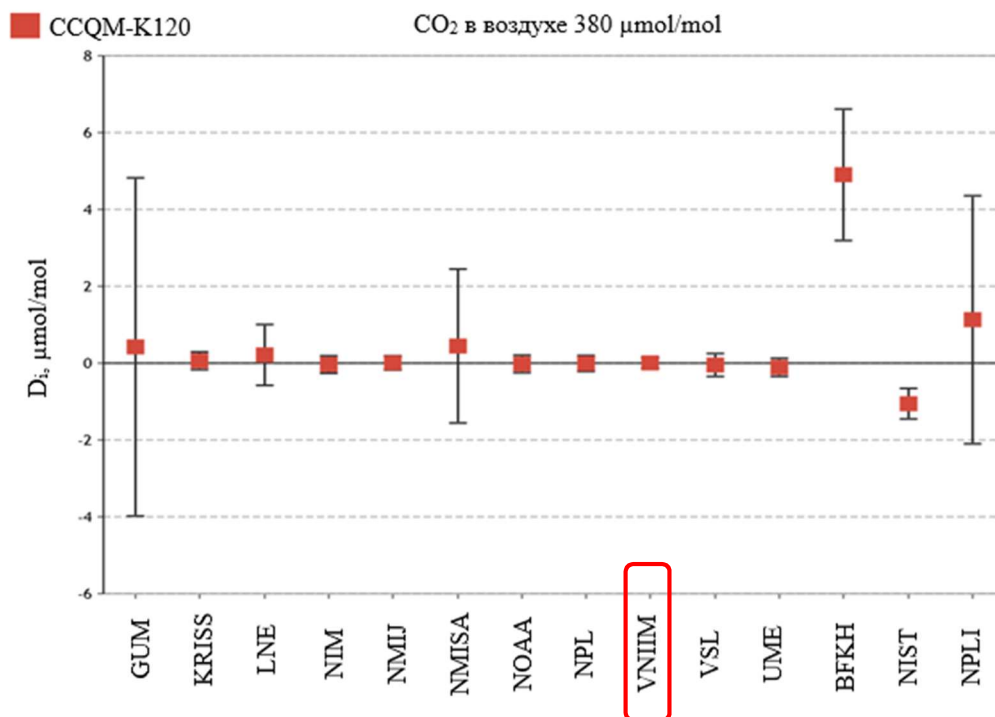


Рисунок 13 – Результаты сличений CCQM-K120

Таблица 13 – Перечень международных сличений за период 2010 – 2025 гг.

Группа ГС	Международные сличения (с 2010 г. и до 2025 г.)
ГС и ЧГ, содержащие инертные и постоянные газы	CCQM-K84 «Оксид углерода в воздухе (300 nmol/mol)» CCQM-K82 «Метан в синтетическом воздухе (2 µmol/mol)» COOMET.QM-S2 «Метан в синтетическом воздухе (100 µmol/mol)» CCQM-K101 «Кислород в азоте на уровне 10 µmol/mol» COOMET.QM-S3 «CO в синтетическом воздухе (3 µmol/mol)» COOMET.QM-S5 «Автомобильные газы» CCQM-K113 «Благородные газы» CCQM-K116 «10 µmol/mol воды в азоте» COOMET.QM-S3.2015 «CO в азоте (5 µmol/mol)» CCQM-K120 «CO ₂ в воздухе на атмосферном уровне» COOMET.QM-K120 «CO ₂ в воздухе на атмосферном уровне» CCQM-K3.2019 «Автомобильные газы» COOMET.QM-K3.2019 «Автомобильные выхлопные газы» CCQM-K82.2023 «Метан в воздухе на атмосферном уровне» EURAMET 1220 «Анализ примесей в водороде» CCQM-K164 «Чистота водорода»
ГС, содержащие ароматические углеводороды (бензол, метил-, этил- и винилбензол, о-, м- и п-ксилолы)	CCQM-K10.2018 «BTX 5 nmol/mol в азоте, 6 компонентов (бензол, толуол, этилбензол, о-, м-, п-ксилолы)»
ГС с кислород-, азот- и галоген-содержащими соединениями	EURO.QM-K4 «Этанол в азоте» COOMET.QM-S1 «Оксид азота в азоте (50 µmol/mol)» CCQM-K93 «Этанол в азоте» BIPM.QM-K1 «Озон на атмосферном уровне» COOMET.QM-K93 «Этанол в азоте» CCQM-K137 «NO в азоте, 30-70 µmol/mol» APMP.QM-S13 «N ₂ O в азоте, 1000 µmol/mol» CCQM-K68.2019 «N ₂ O на атмосферном уровне» CCQM-K15 «SF ₆ и CF ₄ в азоте»

Окончание таблицы 13

Группа ГС	Международные сличения (с 2010 г. и до 2025 г.)
ГС с серосодержащими соединениями	CCQM-K76 «Диоксид серы в азоте (100 $\mu\text{mol/mol}$)» ARMP.QM-K41 «Сероводород в азоте» COOMET.QM-K76 «Диоксид серы в азоте (100 $\mu\text{mol/mol}$)» CCQM-K94 «Диметисульфид в азоте (диапазон: 5-20 $\mu\text{mol/mol}$)» CCQM-K165 «Диметилсульфид, 5 nmol/mol »
Газо-жидкостные смеси, содержащие углеводороды	CCQM-K119 «Сжиженные углеводородные газы» COOMET.QM-S4 «Измерение содержания компонентов ($\text{C}_3\text{-C}_5$) в смесях сжиженных углеводородов»
ГС, содержащие углеводородные соединения	CCQM-K77 «Нефтезаводской газ» CCQM-K111 «Пропан в азоте (1000 $\mu\text{mol/mol}$)» CCQM-K112 «Состав биогаза» COOMET.QM-K111 «Пропан в азоте (1000 $\mu\text{mol/mol}$)» CCQM-K118 a,b «Природный газ»
ГС, содержащие химически активные вещества	CCQM-K90 «Формальдегид в азоте (2 $\mu\text{mol/mol}$)» CCQM-K117 «Аммиак в азоте». CCQM-K41.2017 « H_2S в азоте, 10 $\mu\text{mol/mol}$ » CCQM-K74.2017 « NO_2 в азоте, 10 $\mu\text{mol/mol}$ » CCQM-K175 «Хлористый водород в азоте»
ГС с заданным изотопным составом углерода и кислорода в чистом CO_2 и в CO_2 воздуха	CCQM-P204 «Изотопные соотношения углерода и кислорода в CO_2 » CCQM-P239 «Изотопные соотношения ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) в CO_2 воздуха»

Сопоставимость МХ ГПЭ МХ других НМИ и, следовательно, их эквивалентность представлена в таблице 14.

Таблица 14 – Эквивалентность ГПЭ национальным эталонам мира

НМИ	ГПЭ (ВНИИМ)	NIST	NIM	NPL
Диапазон молярной доли	$1,5 \cdot 10^{-8} \% - 99,99999 \%$	$1,0 \cdot 10^{-8} \% - 100 \%$	$2,0 \cdot 10^{-9} \% - 100 \%$	$1,0 \cdot 10^{-7} \% - 100 \%$
Относительная расширенная неопределенность, ($k=2$)	$6,6 \% - 3,3 \cdot 10^{-6} \%$	$10 \% - 0,2 \%$	$15 \% - 0,05 \%$	$10 \% - 0,04 \%$

Как результат участия ГПЭ в сличениях, на сегодня общее количество СМС в области газового анализа составляет 371 позицию, из которых около 300 позиций появились в период с 2010 до 2025 гг. **На начало 2025 г. Российская Федерация по количеству СМС в области газового анализа занимает 1 место в мире.**

В заключении содержатся обобщающие выводы, подтверждающие научные положения, выносимые на защиту.

Основные выводы и результаты работы

1 Проведен анализ развития газоаналитических измерений в Российской Федерации, в результате которого выявлены противоречия, несоответствия и недостатки существующей системы метрологического обеспечения газоаналитических измерений в части разработки, производства и применения СО ГС и ЧГ в БД для обеспечения потребности промышленности, науки и социальных сфер, что позволило сформулировать цель и задачи исследований, в части обеспечения растущих потребностей, решение которых необходимо выполнить в ходе представленной диссертационной работы.

2 На основе разработки улучшенной физико-математической модели воспроизведения единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах создан ГПЭ нового поколения, обеспечивающий увеличение комплекса опорных значений, расширение диапазона воспроизведения единиц содержания определяемых компонентов от $1,5 \cdot 10^{-8} \%$ до $99,99999 \%$ с улучшенной в более чем в 2 раза относительной расширенной неопределенностью U_0 при $k=2$ от $6,6 \%$ до $3,3 \cdot 10^{-6} \%$ и изготовлены 14 типов ЭС – СО ГС в БД, соответствующих всем 9 группам газовых смесей, охватывающим 400 определяемых компонентов.

3 Разработан метод комплексной верификации для контроля стабильности воспроизведения единиц содержания компонентов ГПЭ, позволяющий уменьшить трудоемкость контроля в 2 раза с применением разработанной программы для ЭВМ GasGravi (РИД Свидетельство № 2024684605).

4 Разработаны физико-математическая модель передачи единицы молярной доли компонентов от ГПЭ к ВЭТ нового поколения и новые методы, обеспечивающие возможность рационализации передачи единиц молярной доли за счет существенного уменьшения количества «технологических» и «контрольных» транспортируемых ЭС путем их замены на СО ГС 0-го разряда, которые получают в результате воспроизведения единицы молярной доли на ВЭТ нового поколения и приведения единицы молярной доли компонентов в ЧГ к ГПЭ с помощью впервые разработанных 14 типов ЭС - СО ЧГ с нормированным комплексом примесных компонентов.

5 Осуществлено внедрение трех ВЭТ нового поколения, соответствующие требованиям МИ 3690-2025 позволяющих уменьшить выпуск «технологических» транспортируемых ЭС – СО ГС в 3 раза за счет их замены на СО ГС 0-го разряда.

6 Разработаны предложения по дополнению Государственной поверочной схемы новой линией передачи от ЭС – СО ЧГ, СО ЧГ 0 и 1-го разрядов к СИ.

7 Разработан метод удаленной аттестации ЭУ для получения СО ГС 1 и 2-го разрядов, содержащих химически активные определяемые компоненты, имеющих спектр поглощения в инфракрасной области спектра, без использования «контрольных» транспортируемых ЭС - СО ГС за счет применения их цифровых спектральных моделей.

8 Предложен способ выходного контроля МХ каждого производимого СО ГС в БД с применением разработанных двух специализированных многокомпонентных ГС, позволяющих распространить результаты выходного контроля МХ ГС в БД, на СО ГС в БД общим объемом до 80 тыс. единиц, выпускаемых предприятиями-изготовителями.

9 Разработаны показатели уровня критичности состояния готовности предприятий-изготовителей СО ГС в БД в РФ к расширению номенклатуры и количества выпускаемых СО. Определены предприятия – изготовители с максимальной и минимальной критичностью выпуска СО. На основе полученных данных разработан план мероприятий по совершенствованию производств СО ГС в БД в Российской Федерации до 2036 г.

10 Доказана эквивалентность ГПЭ национальным эталонам НМИ зарубежных стран мира путем участия в 46 международных сличениях под эгидой КККВ МБМВ по измерительной категории «Газы», подтверждающие адекватность физико-математических моделей и достоверность воспроизведения и передачи единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах с помощью ГПЭ нового поколения. На начало 2025 г. Российская Федерация занимает первое место в мире по количеству позиций калибровочных и измерительных возможностей по измерительной категории «Газы» – опубликовано 371 позиция СМС.

Список публикаций по теме диссертации

Монографии

1. Конопелько, Л.А. Рефрактометрические методы в физико-химических измерениях: монография / Л.А. Конопелько, А.С. Найденов, В.Л. Шур, О.А. Пинчук, А.В. Колобова, Б.П. Кузьмин, М.В. Красавцев; под ред. Л.А. Конопелько. – Москва, 2020. – 224 с.
2. Конопелько Л.А. Контроль промышленных выбросов автоматическими измерительными системами / Л.А. Конопелько, О.Г. Попов, Ю.А. Кустиков, А.В. Колобова, А.В. Мальгинов, О.А. Пинчук, Д.П. Маневич, В.В. Шевченко; под ред. Л.А. Конопелько, О.Г. Попова. – Москва: ООО "Издательство Триумф", 2021. - 288 с.
3. Пронин А.Н. Современная метрология физико-химических измерений / А.Н. Пронин, М.В. Окрепилов, Е.Б. Гинак, Л.А. Конопелько, Р.Л. Кадис, С.В. Медведевских, Е.П. Собина, О.Н. Кремлева, А.В. Колобова, А.М. Полянский, В.А. и др.; под ред. А.Н. Пронина. - Москва: ООО "Издательство Триумф", 2022. - 560 с.
4. Конопелько Л.А. Аналитический контроль промышленных выбросов / Л.А. Конопелько, О.Г. Попов, Ю.А. Кустиков, А.В. Колобова, А.В. Мальгинов, М.Д. Маневич, О.А. Пинчук, А.Н. Пронин, В.В. Шевченко; под ред. Л.А. Конопелько, О.Г. Попова. – Москва: ООО "Издательство Триумф", 2023. – 438 с.

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК

1. Колобова, А.В. Развитие эталонной базы и средств метрологического обеспечения газоаналитических измерений в Российской Федерации // Измерительная техника. – 2022. – № 7. – С. 36-42. . – URL: <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-7-36-42>.
2. Колобова, А.В. Обеспечение метрологической прослеживаемости стандартных образцов состава газовых смесей // Измерительная техника. 2024. – N 1. – С. 61-66. – URL: <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2024-1-61-66>.

3. Колобова, А.В. Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019 / А.В. Колобова, Л.А. Конопелько, О.Г. Попов // Эталоны. Стандартные образцы. – 2020. – Т. 16. № 3. – С. 23-35. – URL: <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-3-23-35>.
4. Колобова, А.В. Особенности применения стандартных образцов – имитаторов для метрологического обеспечения газоаналитических средств измерений / А.В. Колобова, Л.А. Конопелько, Т.Б. Соколов, О.В. Фатина // Эталоны. Стандартные образцы. – 2023. – Т. 19. №3. – С. 55-64. – URL: <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-3-55-64>.
5. Колобова, А.В. Динамические методы приготовления газовых смесей / А.В. Колобова, А.В. Мальгинов, А.А. Нечаев, В.А. Кошев // Эталоны. Стандартные образцы. – 2024. – Т. 20. № 4. – С. 76-88. – URL: <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-76-88>.
6. Колобова, А.В. Исследования баллонов отечественных производителей в целях разработки и выпуска эталонов сравнения – стандартных образцов состава газовых смесей на основе диоксида серы, сероводорода, карбонилсульфида/А.В. Колобова, О.В. Фатина, А.В. Мальгинов // Эталоны. Стандартные образцы. – 2025. – Т. 21, № 2. – С. 61–76. – URL: <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-61-76>.
7. Конопелько, Л.А. Проблема повышения качества серийно выпускаемых стандартных образцов состава газовых смесей / Л. А. Конопелько, А. В. Колобова, О. В. Фатина // Эталоны. Стандартные образцы. – 2019. – Т. 15, № 3. – С. 5-13. – URL: <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-3-5-13>
8. Чубченко, Я.К.. Разработка эталонной установки для метрологического обеспечения измерений дельта значения отношения изотопов углерода и кислорода в выдыхаемом воздухе / Я.К. Чубченко, А.В. Колобова, А.В. Ларош, Г.А. Афанасьев // Эталоны. Стандартные образцы. – 2024. – Т. 20. № 2. – С. 5-22. – URL: <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-5-22>.
9. Мальгинов, А.В. Обеспечение прослеживаемости результатов измерений содержания загрязняющих веществ в промышленных выбросах автоматическими измерительными системами / А.В. Мальгинов, О.Г. Попов, А.В. Колобова, Л.А. Конопелько, Ю.А. Кустиков // Эталоны. Стандартные образцы. – 2020. – Т. 16. № 4. – С. 17-26. – URL: <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-4-17-26>.
10. Конопелько, Л.А. Газовые смеси как стандартные образцы состава / Л.А. Конопелько, А.В. Колобова, Г.Р. Нежиховский, О.В. Анистратов // Стандартные образцы. – 2015. – № 2. – С. 55-60.
11. Конопелько, Л.А. Эталонные газовые смеси формальдегида в азоте: приготовление динамическим гравиметрическим методом / Л.А. Конопелько, О.В. Ефремова, Р.Л. Кадис, А.Ю. Климов, А.В. Колобова, А.В. Мальгинов, Я.К. Чубченко // Измерительная техника. – 2019. – № 10. – С. 61-67. – URL: <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2019-10-61-67>.
12. Конопелько, Л.А. Разработка и производство стандартных образцов состава углеводородных смесей для нефтегазовой отрасли / Л.А. Конопелько, А.В. Колобова, Т.А. Попова, А.А. Даянов // Измерительная техника. – 2013. – № 5. – С. 61-66.

13. Конопелько, Л.А. Развитие международных ключевых сличений в области химико-аналитических измерений / Л.А. Конопелько, Ю.А. Кустиков, М.В. Окрепилов, А.В. Колобова, П.В. Мигаль, А.И. Крылов, М.С. Вонский, Я.К. Чубченко, О.В. Ефремова, Е.В. Кулябина, В.И. Добровольский, А.Ю. Михеева // Измерительная техника. – 2021. – N 7. – С. 65-72. – URL: <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-7-65-72>.
14. Колобова, А.В. Метрологическое обеспечение контроля качества природного газа / Л.А. Конопелько, А.В. Колобова, Т.А. Попова, Н.О. Пивоварова, В.В. Смирнов, П.И. Бахметьев // Измерительная техника. – 2011. – № 9. – С. 49-53.

Статьи в журналах, индексируемых в СКОПУС

1. Viallon J. Key comparison CCQM-K68.2019: Nitrous oxide (N₂O) in air, ambient level, final report / J. Viallon, T. Choteau, E. Flores, F. Idrees, P. Moussay, R. I. Wielgosz, J. S. Lim, Jeongsoon Lee, Jinbok Lee, Dongmin Moon, J. I. T. van Wijk, S. Persijn, A. M. H. van der Veen, O. V. Efremova, L. Konopelko, Y. Kustikov, A. Kolobova, A. Klimov, Z. Bi, C. Cecelski, J. Carney, B. Toman, A. Possolo, B. Hall, P. Brewer, D. Worton, K. Saarnio, H. Aaltonen, J. Tshilongo, D. Mphara Mogale, G. Mphaphuli and P. Mohweledi Marebane // Metrologia. - 2023. – V. – 60. - N 1A. - P. 08011.
2. Konopelko L.A. Key comparison COOMET.QM-K120: "Carbon dioxide in air at urban level (480–800) μmol/mol" / L. Konopelko, A. Kolobova, I. Chubchenko, O. Efremova, M. Rozhnov, D. Melnyk, S. Kisel, O. Levbarg, S. Shpilnyi, S. Yakubov, A. Mironchik, V. Aleksandrov, F. M. Kai, T. Y. Wu, J. Fang, Y. Cui, J. Mou and W. Liu // Metrologia. - 2023. – V. – 60. - N 1A. - P. 08005.
3. Konopelko, L.A. COOMET.QM-S2 (COOMET project 556/ru/12) comparison of primary standard gas mixtures: gravimetry production of CH₄ in synthetic air (100 μmol/mol) / L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, V.V. Pankratov, M.V. Bednova, O.V. Efremova et al // Metrologia. - 2014. – V. – 51. - N 1A. - P. 08002.
4. Konopelko, L.A. COOMET.QM-S1 (COOMET project no 483/RU/09) supplementary comparison of primary standard gas mixtures: nitrogen monoxide in nitrogen (50 μmol/mol) / L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, N.B. Shor, O.V. Efremova, M.S. Rozhnov, D.M. Melnyk, V.G. Kozia, S.A. Shpilnyi, P.V. Petryshyn, S.E. Iakubov et al. // Metrologia. - 2014. – V. – 51. - N 1A. - P. 08001.
5. Konopelko, L.A. Key comparison Final report on COOMET.QM-K76 (COOMET project no 484/RU/09): Key comparison of primary standard gas mixtures: SO₂ in nitrogen (100 μmol/mol) / L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, N.B. Shor, O.V. Efremova, M.S. Rozhnov, D.M. Melnyk, V.G. Kozia, S.A. Shpilnyi, P.V. Petryshyn, S.E. Iakubov, A.S. Kluchits, V.N. Ananyin, A.M. Mironchik, M.V. Mokhnach, M. Valkova, V. Stovcik // Metrologia. - 2014. – V. – 51. - N 1A. - P. 08003.
6. Lee, S. International key comparison CCQM-K94 (10 μmol/mol dimethyl sulfide in nitrogen) / S. Lee, G.S. Heo, Y. Kim, S. Oh, Q. Han, H. Wu, L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, O.V. Efremova, V.V. Pankratov, M.V. Pavlov, L.P. Culleton, A.S. Brown, C. Brookes, J. Li, P.R. Ziel, A.M.H. Van Der Veen // Metrologia. - 2016. – V. – 53. - N 1A. - P. 08002.

7. Konopelko L.A. COOMET.QM-S3 (COOMET project № 608/RU/13) Comparison of primary standard gas mixtures: gravimetric production of carbon monoxide in nitrogen (3 $\mu\text{mol/mol}$) / L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, V.V. Pankratov, A.A. Pankov, O.V. Efremova, C.R. Augusto, A.L. Fioravante, C.C. Ribeiro, et al // Metrologia. - 2016. – V. – 53. - N 1A. - P. 08003.
8. Konopelko, L.A. COOMET.QM-S5 (COOMET project no 576/RU/12) "Supplementary comparison of national standards in the field of analysis of gas mixtures containing CO_2 , CO, C_3H_8 in nitrogen ("automotive" gas mixtures)" / L.A. Konopelko, A.V. Kolobova, M.S. Rozhnov, D.M. Melnyk, P.V. Petryshyn, S.A. Shpilnyi, S.E. Iakubov, N.V. Bakovec, A.S. Kluchits, H. Kipphardt, V.V. Aleksandrov // Metrologia. - 2016. – V. – 53. - N 1A. - P. 08004.
9. H van der Veen, A. M International comparison CCQM-K111—propane in nitrogen / A.M. H van der Veen, J.W. van der Hout, P.R. Ziel, R.J. Oudwater, A.L. Fioravante, C.R. Augusto, M. C. Brum, Sh.Uehara, D. Akima, H. Kil Bae, N. Kang, J.-Ch. Woo, Ch.E Liaskos, G.C. Rhoderick, M. Jozela, J. Tshilongo, N.G. Ntsasa, A. Botha, P.J Brewer, A. S Brown, S. Bartlett, M. L Downey, L.A. Konopelko, A.V. Kolobova, A.A. Pankov, A.A. Orshanskaya, O.V. Efremova // Metrologia. - 2017. – V. – 54. - N 1A. - P. 08009.
10. Lee .L, International comparison CCQM-K84—carbon monoxide in synthetic air at ambient level / J.Lee, D. Moon, J. Lee, J. Lim, B. Hall, P. Novelli, P.J. Brewer, M. Miller, A. Murugun, M. D. Minarro, H. Qiao, H. Shuguo, L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, V.V. Pankratov at al // Metrologia. - 2017. – V. – 54. - N 1A. - P. 08016.
11. Lim, J. S. International comparison CCQM-K113—noble gas mixture / J.S. Lim, J. Lee, D. Moon, J. Tshilongo, H. Qiao, H. Shuguo, Zh. Tiqiang, M.E. Kelley, G.C. Rhoderick, L.A. Konopelko, A.V. Kolobova, I. I. Vasserman, S.V. Zavyalov, E.V. Gromova, O.V. Efremova // Metrologia. - 2017. – V. – 54. - N 1A. - P. 08017.
12. Konopelko, L.A. COOMET.QM-K111: Propane in nitrogen, 1000 $\mu\text{mol/mol}$ / L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, V.V. Pankratov, A.A. Pankov, O.V. Efremova, M.S. Rozhnov, D.M. Melnyk, P.V. Petryshyn, O.S. Levbarg, S.P. Kisel, S.A. Shpilnyi, S.Ye. Yakubov, N.V. Bakovec, A.M. Mironchik, V.V. Aleksandrov // Metrologia. - 2017. – V. – 54. - N 1A. - P. 08023.
13. Konopelko, L.A. COOMET.QM-S4 (COOMET project № 622/RU/13): C_2 - C_5 components in mixtures of liquified hydrocarbons / L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, A.V. Meshkov, O.V. Efremova, M. Rozhnov, D. Melnyk, S. Kisel, O. Levbarg, S. Shpilnyi, S. Yakubov, A.M. Mironchik, M. V. Mokhnach, V. N. Ananyin // Metrologia. - 2019. – V. – 56. - N 1A. - P. 08014.
14. Flores, E. CCQM-K120 (Carbon dioxide at background and urban level) / E. Flores, J. Viallon, T. Choteau, Ph. Moussay, F. Idrees, R. I Wielgosz, J. Lee, E. Zalewska, G. Nieuwenkamp, A. van der Veen, L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, Y.K. Chubchenko, O.V. Efremova at al // Metrologia. - 2019. – V. – 56. - N 1A. - P. 08001.
15. Viallon, J. CCQM-K137, Nitrogen monoxide (NO) in nitrogen / J. Viallon, E. Flores, F. Idrees, P. Moussay, R.I. Wielgosz, S.H. Oh, S. Lee, B.M. Kim, G.Nieuwenkamp, A. Van Der Veen, O.V. Efremova, L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, H. Shuguo, J.Carney at al // Metrologia. - 2020. – V. – 57. - N 1A. - P. 08001.

16. Wu, H. APMP.QM-S13: Nitrous oxide in nitrogen (1000 μ mol/mol) / H. Wu, H. Ma, D. Wang, J. Lim, J. Lee, D. Moon, D. Akima, M. Kobayashi, Sh. Uehara, H.-W. Liu, Ch.-K. Huang, T.-Y. Lin, J. Tshilongo, D. Mogale, S. Lushozi, B. Laongsri, A. Wongjuk, D. Soni, P. Johri, Sh. G. Aggarwal, Kh. Singh, S. Bhat, L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, V.V. Pankratov, B.V. Ivakhnenko, O.V. Efremova // *Metrologia*. - 2021. – V. – 58. - N 1A. - P. 08019.
17. Lee, S. Key comparison. International comparison CCQM-K165: dimethyl sulfide in nitrogen at 5 nmol mol⁻¹ / S. Lee, J. H. Kang, Y. D. Kim, D. H. Kim, J. Jung, H. Ma, H. Wu, S. Bartlett, D. Worton, A. Murugan, P. J. Brewer, L. A. Konopelko, A. V. Kolobova, A. V. Malginov, Y. G. Dobryakov, V.V. Pankratov, O. V. Efremova // *Metrologia*. - 2022. – V. – 59. - N 1A. - P. 08011.
18. Cecelski, Ch.E. Key comparison. International comparison CCQM-K10.2018: BTEX in nitrogen at 5 nmol mol⁻¹ / Ch.E. Cecelski, G.C. Rhoderick, A.M. Possolo, J. Carney, M. Vokoun, J. Privoznikova, S. Lee, Ji. H. Kang, Y. Doo Kim, D. Ho Kim, T. Macé, Ch. Sutour, C. Pascale, N. Ntsasa, J. Tshilongo, M. Jozela, N. Leshabane, G. Lekoto, D.R. Worton, P.J. Brewer, F. Farrow-Dunn, S. Moreno, Klaus W., V. Stummer, L.A. Konopelko, A.V. Kolobova, Y.A. Kustikov, A.Y. Klimov at al // *Metrologia*. - 2022. – V. – 59. - N 1A. - P. 08003.
19. Chartrand, M. M. G. Key comparison. Final report on CCQM-K167: carbon isotope delta measurements of vanillin / M. M. G. Chartrand, I. Chubchenko, P. J. H. Dunn, B.C. Garrido, L. Hai, F.-H. Liu, N. Ogrinc, A. Simsek, M. Fasciotti, H. Goenaga-Infante, S. Hill, A. Kolobova, D. Malinovsky at al // *Metrologia*. - 2022. – V. – 59. - N 1A. - P. 08004.
20. H van der Veen, A. M. International comparison CCQM-K118 natural gas / A. M H van der Veen, E.T. Zalewska, H. Kipphardt, R.R. Beelen, D. Tuma, M. Maiwald, J. Fűkő, T. Büki, Z.Nagyné Szilágyi, J. Beránek, D. Cieciora, G. Ochman, P. Kolasinski, M. Garnuszek, A. Lis, N. Kang, H.-K. Bae, D.-M. Moon, S. Lee, H. Wu, H.Ma, Q. Han, D. E Smeulders, J. B McCallum, R. Satumba, T. Shimosaka, T. Watanabe, N. Matsumoto, J.Tshilongo, D. Mphara Mogale, M. Jozela, L. P Culleton, A. Morris, N.Shah, A. Murugan, P. J Brewer, R. J C Brown, M. Val'ková, T. Tarhan, E. Engin, L.A. Konopelko, Yu.A. Kustikov, A.V. Kolobova, V.V. Pankratov at al // *Metrologia*. - 2022. – V. – 59. - N 1A. - P. 08017.
21. H van der Veen, A. M. Key comparison. International comparison CCQM-K3.2019 automotive exhaust gases / A. M H van der Veen, E.T Zalewska, J. I T van Wijk, M. Kobayashi, D. Akima, Sh. Uehara, A. L Fioravante, C. R Augusto, C. C Ribeiro, V. Silva, F. Dias, A. Botas, C. Costa, J. Lee, J. Lee, J. Lim, H.-K. Bae, N. Kang, Ch. E Cecelski, K. J Harris, W. R Miller Jr, J. Carney, J. Tshilongo, N. G Ntsasa, M. I Jozela, N. Leshabane, P. Mohweledi Marebane, D. R Worton, E. B. Mussell Webber, S.Moreno, P.J. Brewer, L.A. Konopelko, A.V. Kolobova, V.V. Pankratov, O.V. Efremova // *Metrologia*. - 2023. – V. – 60. - N 1A. - P. 08008.
22. Chartrand, M. M. G. Pilot study. Final report for CCQM-P212: coherence of carbon isotope delta reference materials / M. M. G. Chartrand, F.-H. Liu, J. P. Merrick, M. Fasciotti, B. Carius Garrido, E. Cristina Pires do Rego, T. Vieira da Costa Monteiro, W. Wollinger, H. Moossen, H. Geilmann, I. Chubchenko, A. Kolobova, N. Ogrinc at al // *Metrologia*. - 2023. – V. – 60. - N 1A. - P. 08028.

Свидетельство о регистрации программы GASGRAVI

Колобова А.В., Селюков Д.Н. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ по исследованию стабильности воспроизведения единиц содержания компонентов на основе метода комплексной верификации RU 2024684605, 18.10.2024 г. Заявка от 07.10.2024 г.

Патент на изобретение

Патент на изобретение № RU2836316C1 Российская Федерация, МПК G01N1 / Способ получения калибровочной газовой смеси с заданным отношением стабильных изотопов углерода и кислорода : № 2023130710/04(068242) : заявл. 21.11.2023 : опубл. 12.03.2025 / Чубченко Я.К., Колобова А.В. // электронный ресурс (общий доступ) – URL : <https://patenton.ru/patent/RU2836316C1?ysclid=mcsycoeeuj358995909> (дата обращения 24.06.2025)