

ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ  
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

5/11.78

ИССЛЕДОВАНИЯ  
В ОБЛАСТИ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ  
ИЗМЕРЕНИЙ

ТРУДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ СССР

Выпуск 222 (282)



11/10/28

ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ  
имени Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

БИБЛИОТЕКА  
Всесоюзного научно-иссле-  
довательского института метрологии  
имени Д. И. Менделеева

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

ТРУДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ СССР

Выпуск 222 (282)

Под редакцией Д. О. Горелика и Ю. И. Александрова

246693 б



«ЭНЕРГИЯ»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1978

Сборник посвящен исследованиям в области газоналитических измерений, проведенным во ВНИИМ в 1973—1976 гг. и послужившим теоретической основой для решения таких задач метрологического обеспечения этого вида измерений, как разработка научно-технической базы для диапазона макроконцентраций газовых смесей (комплексы исходной аппаратуры для аттестации чистых газов и газовых смесей, образцовые газонализаторы на основные промышленно важные газы), создание производственной базы и освоение промышленного выпуска поверочных газовых смесей (разработка ТУ, изготовление и монтаж технологического оборудования, подготовка методик паспортизации ПГС, расчет потребностей народного хозяйства в ПГС, строительство газосмесительных станций), организация государственной и ведомственной поверки приборов (разработка НТД, аттестация поверочных средств, подготовка поверителей, создание поверочных структурных подразделений в ЛГН).

**ПОНЯТИЕ «ЧИСТОТА ВЕЩЕСТВА» И МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ  
КРИТЕРИИ ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

Прежде чем перейти к выбору методов анализа чистоты вещества необходимо рассмотреть понятие «чистота вещества» и выяснить, что следует понимать под термином «определение чистоты». Согласно общепринятому теоретическому определению, абсолютно чистым веществом является вещество в таком состоянии, когда все его молекулы полностью идентичны. Подробный анализ таких факторов, как отличие энергетических состояний молекул при температуре, отличающейся от абсолютного нуля, наличие изотопов и изомерия (структурная, оптическая, ядерно-спиновая, кето-энольная) свидетельствует о том, что полная идентичность всех молекул вещества невозможна [1]. При этом мы не касаемся вопросов, связанных с кристаллическим строением вещества. Следовательно, невозможно и существование абсолютно чистого вещества. К этому выводу можно прийти, если рассматривать возможность достижения такого состояния вещества с точки зрения термодинамики или кинетики. Действительно, существование абсолютно чистого вещества привело бы к возникновению самопроизвольной реакции растворения компонентов окружающей среды в этом веществе [2]. С другой стороны, так как скорость очистки пропорциональна концентрации примеси, то по мере приближения к состоянию абсолютно чистого вещества, скорость удаления примеси уменьшается и в пределе стремится к нулю [3].

Таким образом, чистоту вещества следует рассматривать как относительную, а не абсолютную характеристику состояния вещества. Такой подход обусловил появление различных точек зрения на выбор практических критериев чистоты вещества. Все многообразие практических определений понятия «чистота вещества» можно свести к двум основным группам:

I. 1. «Система является чистой для данной цели, если дальнейшее фракционирование не дает более тех продуктов, которые смогут изменить результат эксперимента» [1].

2. «Образец достаточно чист, когда количества каждой из примесей, которая может помешать определенной цели, для которой этот образец предназначен, так мало, что их суммарный эффект не сказывается, в пределах желаемой точности, на результатах измерений» [4].

II. «Вещество является чистым, когда одно или несколько его физических свойств остаются неизменными при повторной очистке» [5].

Практические критерии чистоты тесно связаны с уровнем развития техники [3, 6, 7]. В конце 19-го и начале 20-го вв. промышленность не предъявляла высоких требований к чистоте вещества и основной областью применения их являлись научные исследования и прежде всего исследования физико-химических свойств индивидуальных соединений. Так, в области органических соединений чистота вещества характеризовалась содержанием основного компонента и не превышала 99,9% [8].

Исходя из определения абсолютно чистого вещества, анализ чистоты конкретного вещества означает установление доли идентичных молекул (основного компонента) в данном веществе. Анализ чистоты веществ путем измерения содержания примесей теоретически должен давать те же результаты, что и прямые измерения содержания (доли) основного компонента, однако на практике чаще всего ограничиваются измерением содержания лимитированных примесей.

С развитием атомной энергетики и полупроводниковой техники резко возросли требования к чистоте материалов, предназначенных для этих областей. Однако наряду с этим наметились и принципиальные изменения в критериях чистоты таких материалов. На первый план выдвигаются требования к предельному содержанию отдельных примесей, оказывающих значительное влияние на пригодность материала для использования в указанных целях. Возникла необходимость получения и анализа не вообще чистых веществ, а чистых в отношении определенных примесей [6]. Отражением такого подхода к чистоте материала и являются определения I группы. Основной недостаток определений I группы состоит в том, что в них понятие «чистота вещества» сводится к понятию «качество продукции».

Согласно [9], «качество — это совокупность свойств и состояний продуктов труда, удовлетворяющих конкретные потребности в фиксированных условиях потребления». В работе [4] при детализации определения чистоты отмечается: «Образец можно считать чистым, когда он отвечает определенной спецификации». Таким образом, чистота вещества сводится к техническим требованиям на продукцию. Однако не требует доказательства то, что эти два понятия отличны друг от друга, хотя и имеют частичное перекрывание объемов [10].

Другим недостатком такого подхода к определению чистоты является опасность завышения действительной степени чистоты: «Вполне может быть, что контролируемые примеси окажутся в наименьшей концентрации, тогда как выделенный продукт по содержанию неконтролируемых примесей будет очень грязным» [11].

Перемещение центра тяжести при оценке чистоты на определение только лимитируемых примесей не стимулирует исследований по повышению общей чистоты вещества, т. е. приводит к противоречию с объективными тенденциями развития технического прогресса. «По лимитируемым примесям чистота вещества за период с 1963 по 1972 гг. увеличилась только на один — два порядка, а более объективный показатель — чистота по сумме примесей — не изменился даже на порядок» [6].

Сейчас наступил новый этап в аналитической химии, обусловленный тем, что химия полимерных материалов, аналогично физике полупроводников, поставила перед аналитической органической химией задачу не только обнаружения микрпримесей органического характера, но и контроля общей степени чистоты мономеров. Таким образом, подход к понятию «чистота вещества» обусловлен уровнем технического прогресса. В зависимости от подхода к этому понятию вырабатываются практические критерии чистоты. Иллюстрацией этого может служить состояние оценки чистоты и органических реактивов.

Под влиянием успехов, достигнутых в получении особо чистых веществ для атомной энергетики и полупроводниковой техники, ориентация на определение лимитированных примесей при анализе этих веществ была всецело перенесена и на органические реактивы.

В настоящее время выпускают реактивы трех квалификаций: «ч», «вчд», «хч». В соответствии с ГОСТ 13867—63, присвоение реактиву той или иной квалификации производится в зависимости от степени чистоты, однако в этом стандарте критерии чистоты не определены. В соответствии с инструкциями\*, классификация производится по содержанию лимитированных примесей, при-

\* 1. «Основное положение о порядке присвоения квалификации химическим реактивам». Изд. ИРЕА, 1965.

2. «Инструкция по присвоению квалификации органическим реактивам и особо чистым веществам». Изд. ИРЕА, 1969.

чем для органических реактивов в качестве последних могут быть только одни неорганические примеси.

В табл. 1 представлены данные анализа чистоты органических реактивов, который проводился в два этапа. Первый был проведен в 1971 г. и послужил основой для проекта ГОСТ [12], наиболее важные результаты были рассмотрены Научным Советом по аналитической химии АН СССР. В 1976 г. был проведен аналогичный анализ за период с 1971 по 1975 гг.

Таблица 1

Доля реактивов различной квалификации, для которых указаны показатели качества

| Характеристика                                | Квалификация реактивов |                    |         |                    |         |                    |
|---|------------------------|--------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|
|   | «ч»                    |                    | «чд»    |                    | «хч»    |                    |
|   | 1968 г.                | 1971—<br>—1975 гг. | 1968 г. | 1971—<br>—1975 гг. | 1968 г. | 1971—<br>—1975 гг. |
| Количество . . . . .                          | 1249                   | 282                | 105     | 174                | 29      | 155                |
| Плотность* . . . . .                          | 36%                    | 24%                | 30%     | 3%                 | 65%     | 9%                 |
| Показатель преломления*                       | 19%                    | 19%                | 20%     | 9%                 | 70%     | 33%                |
| Температура плавления*<br>(кристаллизации)    | 39%                    | 26%                | 80%     | 33%                | 21%     | 10%                |
| Температура кипения*                          | 24%                    | 8%                 | 22%     | 2%                 | 55%     | 3%                 |
| Содержание воды . . . . .                     | —                      | 17%                | 4%      | 25%                | 5%      | 43%                |
| Содержание органических<br>примесей . . . . . | —                      | —                  | 11%     | 1%                 | 16%     | 18%                |
| Содержание основного<br>компонента . . . . .  | 60%                    | 80%                | 70%     | 58%                | 38%     | 93%                |

Примечание. \* — показатели качества по ГОСТ 9884—61.

Как видно из табл. 1, за пять лет, прошедшие с момента первого анализа, значительно возросло число реактивов (особенно квалификации «хч»), исследуемых на содержание основного компонента. Однако этого количества недостаточно, так как в тех случаях, когда определение основного компонента не производится, возможны ошибки при классификации реактивов.

Так например, степень чистоты четыреххлористого углерода квалификации «хч» и «осч» определяется по минеральным примесям и интервалу кипения. В соответствии с МРТУ 6-09-2666-65 в реактиве «осч» лимитируется содержание следующих примесей (в %): Al— $3 \cdot 10^{-7}$ ; Fe— $3 \cdot 10^{-7}$ ; Са— $2 \cdot 10^{-5}$ ; Mg— $3 \cdot 10^{-7}$ ; Ag— $3 \cdot 10^{-5}$ ; Sb— $3 \cdot 10^{-6}$ ; Mn— $3 \cdot 10^{-6}$ ; Cu— $3 \cdot 10^{-6}$ ; Pb— $3 \cdot 10^{-7}$ ; Cr— $3 \cdot 10^{-7}$ ; — $3 \cdot 10^{-7}$ ; Ni— $3 \cdot 10^{-7}$ ; Ti— $3 \cdot 10^{-7}$ .

Проведенный в ИРЕА хроматографический анализ этих реактивов показал, что определяющей примесью в том и другом случаях является хлороформ, при этом четыреххлористый углерод «хч» иногда содержит значительно меньше хлороформа (0,08%), чем реактив квалификации «осч» (0,22%) [13]. Суммарное содержание примесей для реактива «хч» составило 0,20%, а для реактива «осч»—0,28%. Аналогичные исследования диэтиленгликоля показали несоответствие аттестации продукта его степени чистоты, определяемой суммарным содержанием примесей. В образцах этиленгликоля квалификации «ч» было найдено меньше органических примесей, чем в реактиве «чд».

Следует отметить, что существенных изменений в содержании основного компонента в реактивах той или иной квалификации за прошедшие пять лет не наблюдается. По-прежнему степень чистоты реактивов внутри каждой квалификации изменяется в очень широких пределах — от 98 до 99,9% для «хч», от 95 до 99,8% для «чд» и от 96 до 99,9% для «ч». Как видно из приведенных данных, по этому параметру нет различий между квалификациями реактивов. Поэтому можно согласиться с критическими замечаниями Е. Вичерса [14, 15]: «Никто не в состоянии выяснить, какой количественный смысл имеет описание чистоты в виде определения «химически чистый». Однако это,

кажется, удовлетворяет большинство, если судить по частоте, с которой эту фразу можно обнаружить в публикациях в качестве единственного описания чистоты вещества, используемого в исследовании.

Аналогичные замечания высказаны и в отношении терминов «чда» и «спектроскопически чистый» [5].

Таким образом, критерия оценки чистоты по лимитируемым примесям, применяемые для вещества, имеющих ограниченную область применения, непригодны для веществ с широким диапазоном использования, к которым, в частности, относятся реактивы. Не вызывает возражений с научной и экономической точки зрения использование веществ, содержащих лимитированные примеси в количествах, определяемых требованиями технологических процессов и задачами данного исследования. Однако нельзя сводить эти требования к определению понятия чистота.

Более правильный подход к практическому определению понятия «чистота вещества» имеют определения, относящиеся ко II группе. Например: «вещество является чистым, если физические свойства образцов, полученных различными путями, одинаковы или если данное физическое свойство не меняется при повторении процессов очистки» [16]. В основе такого определения лежит допущение, что чистым веществам должно соответствовать постоянство свойства. В то же время постоянство свойств чистого вещества можно рассматривать как следствие полной идентичности всех молекул абсолютно чистого вещества. С этой точки зрения данный подход к практическому определению понятия «чистота вещества» наиболее близок к теоретическому. Это определение не ограничено узким практическим применением вещества и вместе с тем в нем отражен относительный характер понятия «чистота вещества». Преимущество его заключается в том, что дальнейшее совершенствование методов разделения и повышение точности измерения свойств вещества не приведут к противоречию в подходе к понятию чистота вещества, а внесет уточнения в наши знания о степени чистоты данного образца. Кроме того, такой подход открывает возможности для поиска новых свойств вещества, чувствительных к присутствию незначительных количеств примесей. В конечном итоге от выбора физических свойств и их чувствительности к содержанию примесей будет зависеть предел обнаружения примесей.

Однако не следует игнорировать требования, вытекающие из специфики применения данного вещества. В зависимости от назначения устанавливается необходимая степень чистоты вещества и погрешность ее определения, а отсюда — соответствующие методы анализа. Кроме того, при выборе свойства, по которым устанавливается степень чистоты, должна учитываться область применения вещества.

Краткая характеристика методов, используемых как для определения чистоты, так и для определения содержания отдельных примесей содержится в обзоре [17]. Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), считая «контроль чистоты одной из фундаментальных проблем химии» [18], поручил членам комиссии по физико-химическим измерениям и стандартам подготовить монографию о методах определения чистоты органических веществ. Эта монография была опубликована в 1971 г. [5]. Из всех методов, рассматриваемых в обзоре [17], были отобраны девять: термические, измерения плотности, измерения давления пара и температуры кипения, измерения показателя преломления, хроматографические, спектрометрические, оптическая спектрометрия, спектроскопия и ЯМР, раман-спектроскопия.

В зависимости от градуировки по смесям известного состава методы определения чистоты подразделяют на сравнительные и абсолютные (последние не требуют такой градуировки). Несмотря на большие возможности методов определения содержания примесей, например, хроматографических и масс-спектрометрических, они требуют применения индивидуальных веществ аттестованной чистоты или смесей известного состава, приготовленных в свою очередь из аттестованных индивидуальных веществ, для градуировки по ним соответствующих измерительных средств.

Аттестация исходных средств, составляющих верхнее звено в системе метрологического обеспечения аналитических измерений, должна произво-

даться абсолютными методами, позволяющими установить не содержание той или иной примеси, а долю основного компонента в полном соответствии с определением.

Для того, чтобы измерения того или иного физического свойства могли быть использованы для абсолютного метода анализа чистоты, необходимо соблюдать следующие требования: 1) влияние примеси на измеряемое физическое свойство должно быть известно; 2) это влияние должно быть отлично от нуля; 3) в случае многокомпонентной смеси примеси не должны оказывать противоположных влияний на измеряемое физическое свойство.

Указанные требования определяют границы применения любого абсолютного метода анализа чистоты. Проследим справедливость этого положения на примере тех физических свойств, которые рекомендует ИЮПАК для определения чистоты органических веществ. Прежде чем перейти к рассмотрению конкретных физических свойств, следует обратить внимание на два следствия, вытекающие из перечисленных условий. Во-первых, метод анализа становится абсолютным, если влияние отдельной примеси в случае бинарной смеси устанавливается не из градуировок, а каким-либо другим способом, например, из литературных данных о свойствах индивидуальных компонентов, составляющих данную смесь, или исходя из теории бесконечно разбавленных растворов. Во-вторых, из необходимости знания состава примесей следует, что это требование будет наиболее полно соблюдаться при анализе образцов из одного и того же источника.

В соответствии с ГОСТ 9884—61, плотность и показатель преломления входят в число физических характеристик органических реактивов. При анализе высококачественных веществ, содержащих только одну примесь, измерения этих показателей могут использоваться в качестве абсолютного метода анализа, так как значения соответствующих характеристик примеси могут быть взяты из литературных данных, а для расчета принята линейная зависимость плотности или показателя преломления от концентрации примеси. В этих крайне редких случаях даже при измерении плотности с точностью до 0,0001 предел обнаружения примеси не может быть ниже 0,3—0,5% [17]. Примерно такой же предел обнаружения дает измерение показателя преломления, даже если оно было произведено с точностью до 0,00002.

В случаях, если состав примесей является неизвестным и, кроме того, переменным, ни измерение плотности, ни измерение показателя преломления не может использоваться для определения чистоты, с какой бы высокой точностью они не были проведены. В табл. 2 приведены результаты анализа проб мезителена, полученных на различных коксохимических заводах, т. е. отличающихся по составу примесей [19].

Таблица 2

| Характеристика             | Номер пробы |        |        |        |        |        |
|----------------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                            | 1           | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      |
| Плотность . . . . .        | 0,8649      | 0,8648 | 0,8648 | 0,8646 | 0,8645 | 0,8643 |
| Показатель преломления     | 1,4990      | 1,4985 | 1,4983 | 1,4984 | 1,4987 | 1,4976 |
| Степень чистоты, %:        |             |        |        |        |        |        |
| По кривым кристаллизации   | 99,40       | 98,64  | 97,26  | 97,64  | 97,26  | 95,83  |
| Из хроматографии . . . . . | 99,73       | 98,4   | 96,78  | 97,60  | 97,70  | 95,08  |

Некоторые исследователи считают электропроводность лучшим критерием чистоты органических полупроводников [20]. Однако измерения этого физического свойства не могут быть положены в основу абсолютного метода анализа чистоты, так как любая примесь, присутствующая в веществе должна оказывать на измеряемое свойство влияние, отличное от нуля. Метод измерения электропроводности позволяет установить присутствие гораздо большей группы примесей, чем методы измерения плотности и показателя преломления, и обладает более высокой чувствительностью (до 1 мкг<sup>-1</sup>). С помощью этого метода нельзя обнаружить электрически неактивные примеси, хотя их

содержание может на несколько порядков (до  $10^4$  раз) превышать содержание электрически активных примесей [17].

К другой группе методов, основанных на измерениях физических свойств веществ, можно отнести методы, в которых измеряемое свойство количественно связано с суммарным содержанием всех примесей. К этим свойствам относятся: давление пара, температура кипения, температура кристаллизации и осмотическое давление.

Рассмотрим, в какой мере при использовании перечисленных свойств выполняются требования, необходимые для разработки абсолютного метода анализа. Любое из этих свойств измеряется при установившемся равновесии между двумя фазами. Требование, согласно которому примеси не должны оказывать противоположного влияния на измеряемое свойство, в данном случае, означает, что одна из фаз должна быть полностью свободна от примесей. Несоблюдение этого требования либо вследствие летучести примесей при измерении давления пара или температуры кипения, либо из-за образования твердых растворов при измерении температуры кристаллизации, либо из-за проникновения молекул примесей через мембрану при измерении осмотического давления ограничивает использование перечисленных свойств для разработки абсолютных методов анализа.

Из перечисленных четырем свойства температура фазового перехода твердое тело—жидкость имеет наиболее широкие границы применения, так как при этом наиболее полно выполняются требования к абсолютному методу анализа. Использование осмотического давления ограничивается трудностью создания полупроницаемых мембран для низкомолекулярных веществ. «Очевидно, что измерения давления пара необходимый, но недостаточный критерий чистоты, и что его важнейший недостаток заключается в явлении азеотропии» [5]. Так как погрешность измерений температуры кипения значительно превышает погрешность измерения температуры кристаллизации и значения эбулиоскопической константы меньше значений криоскопической константы, предел обнаружения примесей по температуре кипения будет выше, чем по температуре кристаллизации. Понижение температуры кристаллизации является одним из наиболее надежных критериев чистоты вещества, которые способны кристаллизоваться и плавиться без разложения. Кроме того, этот метод является основным при аттестации чистоты в ведущих лабораториях, занимающихся выпуском высокочистых органических веществ для градуировки измерительной аппаратуры. Однако несмотря на ряд преимуществ, криометрический (термический) метод не является универсальным [21].

Итак, возможность использования веществ в качестве исходных средств при воспроизведении и передачи значений величин, характеризующих содержание соответствующих соединений [22], зависит от содержания основного компонента, а не от природы и количества отдельных примесей. Чистоту таких соединений следует оценивать с помощью абсолютных методов анализа, для чего можно использовать измерения физических свойств, обладающих необходимой чувствительностью. Однако такие методы анализа требуют тщательного контроля за соблюдением требований, предъявляемых к абсолютному методу.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eyring H. Philosophy of Purity and Identity of organic Compounds. — *Anal. Chem.*, 1948, № 2.
2. Степин Б. Д. О термодинамической классификации чистых веществ. — В кн.: Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М., Наука, 1970.
3. Алимарин И. П. Методологические проблемы анализа высокочистых веществ. — Вопросы философии, 1973, № 12.
4. Smit W. M. The concept of purity and its bearing on methods used to characterise purity.—The characterization of chemical Purity Organic Compounds. Ed. by L. A. K. Staveley. IUPAC, 1971.

5. Staveley L. A. K. Introduction in the characterization of chemical Purity—Organic Compounds.—IUPAC, 1971.
6. Девятых Г. Г. Вещества особой чистоты. Проблемы и перспективы.— Вестник АН СССР, 1975, № 6.
7. Виноградов А. П. Проблема чистоты материалов.— В кн.: Методы определения и анализа редкоземельных элементов. Изд. АН СССР, 1961. 47—54 с.
8. Timmermanus I. Physico—Chemical Constants of Pure Organic Compounds.—Elsevier, 1950, № 4.
9. Оценка уровня качества продукции. М., Изд-во стандартов, 1968.
10. Уемов А. И. Логические ошибки. М., Госполитиздат, 1958.
11. Ормонт Б. Ф. К вопросу о стандартизации характеристик особо чистых полупроводниковых материалов.— В кн.: Качество материалов полупроводников техники. М., Госметаллургиздат, 1959.
12. Стандартизация и качество органических реактивов (Александров Ю. И., Варганов В. П., Лавинус М. Е. и др.).— В кн.: Труды метрологических институтов СССР. М.: Изд-во стандартов, 1974, вып. 155(215).
13. Анализ четыреххлористого углерода высокой чистоты (Оглоблина И. П., Темнова И. С., Лавренева А. С. и др.).— В кн.: Методы анализа химических реактивов и препаратов. М.: Изд. ИРЕА, 1973, вып. 21.
14. Wichers E. Pure Substances and Measurement.—Mat. Res. Standards, 1961, № 4.
15. Wichers E. Preparation and Purity Measurement of Standart Research Materials.—Anal. Chem., 1961, № 4.
16. Слоан Дж. Получение органических веществ высокой чистоты и методы определения чистоты.— В кн.: Физика и химия твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1967.
17. Stross F. H., Badley I. H. Determination of Purity.—Treatise on Analytical Chemistry, 1971, № 4, P. 1, Section E 101.
18. Klemm W. Report of the Work of the IUPAC, IUPAC, 1969.
19. Тяпцина М. И., Колиандр Л. Я., Ефимов М. Е. Качество мезтилена и методы его оценки.— В кн.: Научные труды Украинского научно-исследовательского углехимического института, Киев, вып. 21, 1969.
20. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М.: «Наука», 1970.
21. Александров Ю. И. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975.
22. Шавич А. Б. О построении системы измерений химического состава веществ и материалов.— В кн.: Труды метрологических институтов СССР. М.: Изд-во стандартов, 1974, вып. 175(235).

Поступила в редакцию 26/IV-77 г.

УДК 543.271.08 : 389.6

**Б. Я. ГОРИШТЕЙН**  
ВНИИМ

### ОСОБЕННОСТИ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ЕДИНИЦЫ МОЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ГАЗОВ С ПОМОЩЬЮ ЧИСТЫХ ГАЗОВ

Аттестованные чистые газы — одно из основных звеньев в системе метрологического надзора за правильностью показаний газоналитических измерительных приборов [1]. В настоящее время для воспроизведения единицы мольной концентрации газов в диапазоне от долей до 100% используются газовые

смеси, получаемые путем синтеза из чистых газов. При этом погрешность определения концентрации основного компонента в каждом из поступающих на смешение газов вносит свой вклад в суммарную погрешность определения концентраций компонентов, образующих смесь. Таким образом, суммарная погрешность всегда превосходит погрешности аттестации чистоты исходных газов, в результате чего максимальная точность воспроизведения единицы мольной концентрации газов достигается в очень узком диапазоне мольных концентраций вблизи 100%, а средством ее воспроизведения служит чистый газ.

На высшем метрологическом уровне для нормирования случайных погрешностей и исключенных остатков систематических погрешностей результатов определения концентрации основного компонента должны использоваться абсолютные методы [2].

Использование чистых газов, аттестованных абсолютным методом, позволяет создать оптимальный вариант поверочной схемы передачи размера единицы концентрации вещества [3] применительно к газам.

Для правильной аттестации газа необходимо прежде всего определить, какой величиной характеризовать чистоту газа, предназначенного для метрологических целей. Так как анализ чистоты конкретного вещества означает установление доли идентичных молекул (основного компонента) в данном веществе (см. стр. 3), то представляется наиболее правильным характеризовать чистоту газа значением мольной концентрации основного компонента, т. е.

$$x_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_{пр}}, \quad (1)$$

где  $n_0$  — количество вещества основного компонента, находящегося в смеси со всеми примесями веществами;  $n_{пр}$  — количество вещества примесей, растворенных в основном компоненте.

Мольная концентрация, определяемая таким путем, называется истинной. В отличие от истинной существует еще аналитическая мольная концентрация\*, которая рассчитывается следующим образом:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_{пр'}}, \quad (2)$$

где  $n_1$  — количество вещества основного компонента без примесей;  $n_{пр'}$  — количество вещества примесей отдельно от основного компонента. На практике значение  $x_1$  устанавливается по-разному: по параметрам дозирования основного компонента и примесей или по количеству выделенных примесей из смеси. В общем случае можно ожидать, что значения  $x_1$ , получаемые разными путями, не будут совпадать.

Поскольку на примесные вещества и основной компонент не накладываются каких-либо ограничений в части химической активности их атомов и молекул, то в принципе можно допустить, что после перемешивания примесных веществ с основным будут происходить различного рода химические реакции, в результате которых  $n_{пр'}$  перейдет в  $n_{пр}$ , а  $n_1$  трансформируется в  $n_0$ . Необходимо подчеркнуть, что коэффициенты преобразования  $n_{пр'}$  в  $n_{пр}$  и  $n_1$  в  $n_0$  не могут быть установлены до тех пор, пока не будут исследованы процессы, происходящие с примесями в чистом газе. По-видимому, это невозможно сделать [4], поэтому связь между  $x_1$  и  $x_0$  в какой-то степени носит неопределенный характер.

Одним из немногих методов, позволяющих определить значение  $x_{пр} = 1 - x_0$  и, следовательно, аттестовать чистоту вещества, является криометрический. Однако о целесообразности его применения для аттестации чистоты многих постоянных газов нет единого мнения [2]. Существует методика аттестации чистоты некоторых постоянных газов по их относительным молеку-

\* Определения «истинная» и «аналитическая», относящиеся к концентрации, заимствованы из монографии В. Я. Аюсова и С. А. Погодина «Основные начала физико-химического анализа», М.—Л., Изд. АН СССР, 1947.

лярным массам [5], но она не до конца последовательна. В настоящее время корректное определение  $x_0$  в ряде случаев невозможно, поэтому приходится ограничиваться установлением значения  $x_1$ , что иногда удается сделать достаточно надежно. В качестве примера можно привести доочистку водорода путем пропускания его через палладиевый фильтр [6]. Процесс этот во многом подобен процессу синтезирования газовых смесей с микроконцентрациями отдельных компонентов, осуществляемому в динамическом режиме. Существует и другой метод установления значения  $x_1$ , при котором водород с примесями помещается в сосуд, изготовленный из палладия, и после нагревания сосуда избирательно выводится из него [7]. Эти методы определения  $x_1$  следует отнести к абсолютным (см. стр. 7). Отсутствие строгой математической связи между  $x_1$  и  $x_0$  не является препятствием, в частности, в тех случаях, когда уровень всех примесей в чистых газах оказывается  $\leq 0,0001\%$ . Важно определить верхний предел суммы концентраций примесей в чистом газе и, если этот предел меньше указанного значения, то способ его нахождения не имеет решающего значения, поскольку отношение  $\left| \frac{x_{пр} - x'_{пр}}{x_{пр}} \right|$  вряд ли может оказаться более 2+5.

Все стандартные образцы газовых смесей, служащие для поверки и градуировки показаний приборов, снабжаются паспортами, в которых обычно указываются значения аналитических молярных концентраций компонентов, входящих в состав смеси. Очень многие образцы подлежат хранению, однако это возможно только тогда, когда все компоненты химически не взаимодействуют между собой. Концентрации отдельных компонентов в смесях, применяемых на высшем метрологическом уровне, обычно устанавливаются расчетным путем по результатам синтезирования смеси [8].

Газовые смеси, подлежащие длительному хранению, условно можно разделить на две группы: 1) смеси, в которых отдельные компоненты находятся в состоянии химического равновесия друг с другом при заданных условиях хранения, т. е. гиббсовская энергия такой системы минимальна; 2) смеси, в которых химическое равновесие между отдельными компонентами отсутствует, но реакция между ними не протекает, так как при установленных условиях хранения не удается сообщить смеси дополнительную энергию, необходимую для активации процесса взаимодействия. К первой группе относится, например, смесь  $N_2$  с  $O_2$ , а ко второй — смесь  $CO$  с  $O_2$ . Последняя смесь при отсутствии активирующих примесей может храниться очень долго без заметного образования  $CO_2$ , хотя изменение гиббсовской энергии в случае протекания реакции составляет  $\Delta G_{298} = -500$  кДж/моль. Следует заметить, что первоначальный состав компонентов как в первой смеси, так и во второй в значительной степени изменится при направленном воздействии на систему. Во втором случае достаточно, например, ввести в смесь некоторое количество  $N_2$  и повысить температуру, чтобы инициировать реакцию  $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$  [9], в то время, как в первом случае, воздействие должно быть более сильным;  $N_2$  в смеси с  $O_2$  удастся перевести в  $NO$ , например, в газовом разряде [10].

При синтезе газовых смесей, по крайней мере в диапазоне макроконцентраций, обычно удается прогнозировать химические превращения, происходящие в смешиваемых газах, что почти невозможно для диапазона микроконцентраций.

Как правило, при любой температуре в молекулярном газе всегда присутствует некоторое количество свободных атомов и радикалов, выделившихся в результате термической диссоциации его молекул [12]. Рассмотрим в этой связи пример рекомбинации атомов. Сосуд заполнен чистым газом, молекулы которого обозначим  $A_2$ . Температура газа в течение рассматриваемого промежутка времени не изменяется и составляет 300 К, давление газа в сосуде 0,1 МПа. Стенки сосуда не выделяют посторонних примесей и не взаимодействуют с газом. Допустим, что в фиксированный момент времени в  $1 \text{ см}^3$  газа находилось около 2000 атомов  $A$ , которые образовались в результате распада 1000 молекул  $A_2$  на атомы еще на стадии получения чистого газа. Определим

промежуток времени, за который значительное количество атомов рекомбинирует. При этом прием следующую модель процесса: рекомбинация атомов происходит при каждом тройном столкновении двух атомов  $A$  и молекулы  $A_2$ . Энергия рекомбинации равна нулю и рекомбинация атомов на стенках сосуда не происходит. При нормальных условиях каждый атом  $A$  будет испытывать  $\sim 10^6$  тройных столкновений в секунду. Известно, что в  $1 \text{ см}^3$  газа при нормальных условиях содержится  $\sim 3 \cdot 10^{19}$  частиц, т. е. молярная концентрация атомов  $A$  в данном случае составляет  $\sim 10^{-18}$ . Очевидно, что ситуация, при которой столкнутся два атома  $A$  с молекулой  $A_2$ , будет иметь место в среднем в одном случае из  $10^{18}$  тройных соударений, а время, необходимое на реализацию такой ситуации, составит  $10^8 \text{ с}$ , т. е. примерно три года. Если число атомов  $A$  уменьшится на порядок, то рекомбинация двух атомов будет происходить в среднем через 30 лет. Таким образом, в течение десятилетий в чистом газе будут находиться активные атомы. Несмотря на то, что рассмотренный случай в значительной степени идеализирован, грубую оценку периода релаксации он позволяет получить. Из этой оценки, в частности, следует, что в молекулярно чистом газе, заключенном в замкнутом сосуде, концентрация активных атомов может находиться на уровне  $10^{-14}$ — $10^{-15}\%$ .

Предположим, что в газ  $A_2$  введена небольшая порция газа  $B_2$  с достаточно устойчивыми молекулами, которые могут взаимодействовать с  $A$  и  $A_2$  по механизму цепной реакции



Если допустить, что энергия активации каждой реакции составляет  $\sim 10 \text{ кДж/моль}$ , а двойное столкновение атома с соответствующей молекулой, отвечающее этой энергии, приводит к реакции, то при аналитической молярной концентрации  $B_2$ , равной  $10^{-4}\%$ , примерно через год все это вещество перейдет в  $AB$ , причем аналитическая молярная концентрация последнего составляет  $2 \cdot 10^{-4}\%$ .

В приведенном примере важен не механизм реакции, а то, что время ее протекания сравнимо с временем хранения образцовой смеси или чистого газа. При этом инициировать различного рода химические процессы в обоих рассмотренных случаях могут активные атомы и радикалы, образовавшиеся в результате диссоциации молекул как основного компонента, так и нестойких примесей [12], следы которых практически всегда находятся в чистом газе. Если примесных веществ несколько, молекулы их не очень устойчивы и образованы различными атомами, то продукты реакций составят очень разнообразную композицию примесей. Если предположить, например, что возможно образование соединений более чем из двух атомов, а молекулы примесей включают в себя всего лишь семь различных атомов, то и тогда количество различных продуктов реакций будет приближаться к 1500. При этом независимо от того, лабильной или стабильной оказалась молекула примеси, она должна быть учтена при определении истинной молярной концентрации  $x_0$ , когда последняя устанавливается, исходя из значений концентраций примесных веществ. Как указано в работе [13], в любом чистом веществе содержится около миллиона различных соединений на уровне концентраций  $10^{-7}\%$ , причем подавляющее их большинство являются нестойкими. Игнорировать существование таких соединений при аттестации чистоты газов путем определения отдельных примесей в них нельзя.

Концентрация анализируемого компонента, определяемая методами газового анализа, основанными на разделении вещества на отдельные компоненты, не может быть отнесена ни к истинной, ни к аналитической (исключение составляют методы, в которых основной компонент отделяется от всех примесных веществ). Во-первых, при выделении отдельной микропримеси нарушается взаимосвязь между ее молекулами и молекулами остальных веществ, находящихся в чистом газе до ее выделения. Это приводит к неопределенности в значении коэффициента трансформации  $n_i$  в  $n_i'$  для  $i$ -го выделенного (стабильного) вещества и как следствие — к неконтролируемому нарушению свя-

зи между  $\Sigma n_i'$  и  $n_{ар}$ , степень которого повышается по мере увеличения количества примесей на уровне  $<10^{-3}-10^{-4}\%$  [14]. Во-вторых, в процессе разделения могут происходить дополнительные химические превращения, которые не всегда удается учесть.

В общем случае любая аналитическая процедура в какой-то степени изменяет состав микропримесей в чистом газе, так как при переводе газа из одного сосуда в другой состав его не остается неизменным. Так, абсолютная погрешность, обусловленная контактом газа только с гладкой поверхностью, достигает  $\sim 10^{-6}\%$  [13]. Кроме того, большинство газов при комнатной температуре хемосорбируется металлами [16], а следовательно, некоторое количество растворенных в чистом газе примесей может необратимо теряться. Так, например, при комнатной температуре  $1 \text{ см}^2$  вольфрама хемосорбирует  $\sim 4 \cdot 10^{14}$  молекул кислорода [17]. Влияние твердой поверхности на состав микропримесей в чистом газе очень многообразно — это и непосредственное химическое взаимодействие, и каталитическая активность некоторых участков поверхности, и растворение, и, наконец, выделение газов [18]. Известно, что газы в металлах в основном находятся в виде атомов [19], поэтому, выделяясь из них, они могут служить стимулятором химических реакций на уровне микропримесей. Указанные реакции ускоряются за счет ослабления связей атомов в молекулах, которые адсорбировались поверхностью [20], или же за счет поглощения молекулами примесных веществ квантов лучистой энергии и т. п. Нарушения качественного и количественного состава микропримесей в чистом газе имеют место и непосредственно в самом приборе, с помощью которого выполняется анализ.

Отсутствие химического равновесия между примесными веществами, растворенными в чистом газе, затрудняет его хранение [21]. Влияние материала стенок аппаратуры на чистоту газа можно в какой-то степени уменьшить, но полностью устранить нельзя. При высоких требованиях к чистоте газа приходится учитывать, даже такие примеси, как, например, пары металлов [22].

Из вышесказанного следует, что большинство примесей, растворенных в чистом газе, претерпевает постоянное изменение, поэтому при отсутствии абсолютного метода определения  $x_0$  можно определить только  $x_1$ , а о чистоте газа удается составить объективное представление главным образом на стадии его получения. Однако чаще всего для воспроизведения единицы мольной концентрации используют чистые газы, хранившиеся некоторое время в стеклянных или металлических сосудах, а степень их чистоты определяют по отдельным примесям. В связи с этим трудно согласиться с данными зарубежных фирм, которые во многих случаях приписывают  $x_0$  значения, близкие к предельно достижимым.

В литературе имеются немногочисленные, но достаточно убедительные примеры того, что указанные в аттестатах данные о чистоте газов в значительной степени не соответствуют действительности. Так, например, в [23] представлены результаты проверки значений концентраций микропримесей в чистых  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{He}$ , установленных методами спектрального анализа. В частности, оказалось, что спектрально чистый гелий, хранящийся в цельнопаянном стеклянном сосуде, содержал примеси, значения концентраций которых примерно на порядок превышали соответствующие значения, указанные в аттестате. По данным этих же авторов, мольные концентрации отдельных примесей в баллонных газах находятся на уровне 0,01%, в то время как большинство зарубежных фирм, выпускающих чистые газы, приводят в аттестатах на них значительно более низкий уровень примесей. Как свидетельствуют результаты работы [24], ни один баллонный кислород не мог по чистоте соперничать с кислородом, полученным путем термического разложения бертолетовой соли, в котором  $x_0 \approx 99,999\%$ . (Характерно, что некоторые фирмы приводят в аттестатах на чистый кислород значение мольной концентрации основного компонента  $\approx 99,999\%$ ). Нет сомнения в том, что водород в баллонах уступает по чистоте водороду, получаемому путем доочистки на палладиевом фильтре. Там, где наличие примесей в водороде может существенно повлиять на результаты процесса, пользуются последним, в частности при восстанов-

лении железных катализаторов, применяемых для синтеза аммиака [25] (фирмы поставляют водород с чистотой  $\sim 99,9999\%$ ). Все эти примеры свидетельствуют о сложности получения и аттестации чистоты газов и позволяют представить возможные значения погрешностей определения концентрации основного компонента, когда для этих целей используются некорректные относительные методы, с помощью которых определяются концентрации  $x_i'$  отдельных микропримесей в чистом газе, а значение концентрации основного компонента устанавливается как  $1 - \sum_i x_i'$ . В литературе имеются также указания на то, что большинство газовых смесей, содержащих менее  $10^{-2}\%$  примесей, не подлежат хранению [21]. В чистом газе примеси составляют  $10^{-4}\%$  и менее, и поэтому можно ожидать изменений в их значениях, а следовательно, и в значениях  $x_0$  во времени.

В этой связи единственно правильным представляется метод воспроизведения единицы мольной концентрации с помощью только что полученных чистых газов, не подлежащих хранению. Методы получения чистых газов достаточно подробно освещены в литературе (например, [26]), поэтому получение чистого газа в небольшом количестве не представляет трудности. Сложность состоит в том, чтобы подобрать такие методы получения, доочистки и аттестации, которые позволили бы аттестовать чистоту конечного продукта, опираясь на известные теоретические и экспериментальные данные, лежащие в основе вышеупомянутых процессов. Такой подход позволит почти полностью отказаться от аналитических определений относительными методами отдельных примесей в чистом газе и определять абсолютным методом значения  $x_0$  в каждом из чистых газов.

Для проведения газоналитических измерений на высшем метрологическом уровне необходимо располагать чистыми газами с  $x_0 \geq 99,9999\%$  (газы такой чистоты позволят синтезировать газовые смеси в диапазоне  $10^{-4} - 99,9999\%$ , не используя относительные методы газового анализа для определения соответствующих примесей в основном компоненте). Получить с такой чистотой  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  и некоторые другие газы уже удается. Наличие чистых газов, аттестованных абсолютными методами, позволит организовать метрологический надзор за правильностью показаний газоналитических измерительных приборов путем передачи размера единицы от высшего звена поверочной схемы к последующим звеньям методами компарирования. При этом в качестве компараторов можно использовать современные селективные приборы, снабженные счетно-решающими системами (например, хроматографы и масс-спектрометры), относительные изменения параметров которых за время сравнения концентраций основных компонентов в чистых газах различного метрологического уровня составляют  $0,01 - 0,1\%$ . Не исключаются и другие способы компарирования чистых газов, в частности, по их физико-химическим свойствам. Аттестованные таким образом чистые газы в баллонах будут использоваться для синтеза газовых смесей в широком диапазоне концентраций, что обеспечит воспроизведение единицы мольной концентрации газов в последующих звеньях поверочной схемы с надлежащей точностью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горелик Д. О., Горштейн Б. Я., Коллеров Д. К. Исходная аппаратура для воспроизведения единицы мольной концентрации газов. — Измерительная техника, 1975, № 6.
2. Горштейн Б. Я. Проблема аттестации степени чистоты газов, предназначенных для метрологических целей. — Измерительная техника, 1975, № 6.
3. Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения производства и потребления материалов. Под ред. А. Б. Шаевича. — В кн.: Труды метрологических институтов СССР. Изд. СФ ВНИИМ, 1974, вып. 175(235).
4. Алимарин И. П. Метрологические проблемы анализа высокочистых веществ. — Вопросы философии, 1973, № 12.

5. Горшштейн Б. Я. Аттестация чистоты постоянных газов с использованием результатов измерения их относительных молекулярных масс. — Журнал аналитической химии, 1976, т. 31.
6. Müller G. F. P. Palladium und Palladiumlegierungen für die Reinstdarstellung von Wasserdampf. — Z. Metallkde, 1962, B. 53, H. 7.
7. Joung J. R. Purity of Hydrogen Permeating Through, Pd, Pd—25% Ag and Ni. — Rev. Sci. Instr., 1963, № 34, № 38.
8. Горшштейн Б. Я. Мольная концентрация — основа выражения количественного состава образцовых газовых смесей. — Измерительная техника, 1975, № 6.
9. Кондратьева Е. И., Кондратьев В. Н. Активные центры в реакции горения окиси углерода. — Журнал физической химии, 1947, т. 21.
10. Еремин Е. Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976.
11. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1975.
12. Стала Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
13. Кайзер Р. Определение следовых количеств и микропримесей методом газовой хроматографии. — В кн.: Успехи хроматографии. М.: Наука, 1972.
14. Puschel R. Zum Problem der "genanigkeit" chemischer Analysen. — Mikrochimica Acta, 1968, № 24.
15. Greer C., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970.
16. Строение и свойство адсорбентов и катализаторов. Под ред. Б. Г. Линсена. М.: Мир, 1973.
17. Треннел Б. Хемосорбция. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
18. Fast J. D. Interaction of Metals and Gases, v. 1. Thermodynamics and Phase Relations. Eindhoven. — Cleaver-Hume Press Ltd, 1965.
19. Курс физической химии (Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н. и др.). М.: Химия, 1973.
20. Hallikainen K. E., Milligan W. B., Waner N. S. Evaluating on-stream Analyses Performance. Proc. 26-th Annu. Symp. Instrum. Process. Ind., Tex. — College Station, 1971.
21. Эспе В. Технология электровакуумных материалов. М.: Энергия, 1969, т. 3.
22. Joung J. R., Whetten N. D. Techniques for the Admission of High Purity Gases to a Vacuum System. — Trans 8 Vacuum Symp and 2 Inter Congr 1962, v. 1.
23. Ancsin J. Dew Points, Boiling Points and Triple of "Pure" and Impure Oxygen. — Metrologia, 1973, v. 9.
24. Scholten J. J. F., Zwietering P., Konvalinka J. A., de Boer J. H. Chemisorption of Nitrogen on Iron Catalysts in Connection with Ammonia Synthesis. — Tran. Far. Soc., 1959, v. 55.
25. Мюллер Г., Гнаук Г. Газы высокой чистоты. М.: Мир, 1968.

Поступила в редакцию 28/IV-77 г.

УДК 543.271.08.002.65

**А. В. БОБЫЛЕВ**  
ВНИИМ

#### АТТЕСТАЦИЯ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ОСНОВНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОВ

Согласно требованиям, предъявляемым к чистым газам для метрологических целей [1, 2], в качестве исходных газов в первичном комплексе рекомендуется использовать газы с содержанием основного компонента не ме-

нее 99,95%, оцененного с погрешностью не более  $\pm 0,01\%$ . Предел обнаружения\* отдельных примесей в аттестуемых газах должен быть в диапазоне  $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-5}\%$ . В том же диапазоне необходимо измерять «встречные» примеси. Настоящие исследования проведены с целью разработки хроматографического метода аттестации степени чистоты газов, используемых в качестве исходных для комплекса аппаратуры ВНИИМ.

Практическое построение системы метрологического обеспечения в области газовых измерений возможно лишь на основе промышленного выпуска чистых газов в баллонах под давлением. Поскольку промышленная технология получения и очистки газов не позволяет строго ограничить номенклатуру примесей и их содержание, будем считать, что в каждом из аттестуемых газов могут присутствовать примеси с концентрацией в диапазоне  $10^{-1}$ — $10^{-6}\%$ .

Предлагаются два способа аттестации чистых газов:

1. Для  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  и  $Ar$  применяются газохроматографический метод в сочетании с дополнительной очисткой на синтетических цеолитах типа  $CaX$  или  $NaX$ .

2. Для  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $Ar$  и  $CO_2$  способ аттестации основан на разнице в эффектах адсорбции основного компонента и примесей с использованием только газохроматографического метода.

Рассмотрим способ аттестации с использованием результатов адсорбционной очистки газов. Принимая во внимание способность различных молекул к неспецифическим и специфическим взаимодействиям с цеолитом  $CaX$  и используя литературные данные о теплоте адсорбции газов, все газы можно расположить в ряд по возрастанию теплоты адсорбции:  $He$ ,  $Ne$ ,  $H_2$ ,  $Ar$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Kr$ ,  $CH_4$ ,  $NO$ ,  $CO$ ,  $Xe$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_2H_4$  и др. [3].

Если принять, что в аттестуемом газе может присутствовать каждый из компонентов ряда, то после проведения адсорбционной очистки концентрация его за слоем адсорбента определяется разностью теплот адсорбции основного компонента и примеси и тем меньше, чем больше эта разность. Зависимость концентрации примеси в очищенном газе за слоем адсорбента от разности теплот адсорбции представляет собой экспоненциальную затухающую функцию и может быть выражена в виде соответствующего уравнения, приводимого, например, в работе [4]. Адсорбционной очисткой  $Ar$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  и  $CH_4$  можно снизить в них содержание примесей, адсорбирующихся больше  $C_2H_6$ , до  $10^{-5}\%$  и менее. Это осуществимо даже в том случае, если содержание этих примесей до очистки составляло  $0,1\%$ , что исключено в практике аттестации исходных газов с содержанием основного компонента 99,95%.

Аттестация газов, предварительно очищенных на цеолите  $CaX$ , сводится к измерению содержания в них 10—11 примесей и может быть успешно проведена методами газовой хроматографии. В этом случае содержание основного компонента можно определить по формуле

$$y_0 = 100 - \sum_i^m y_i - \sum_j^n y_j - \sum_\phi^k y_\phi, \quad (1)$$

где  $\sum_i^m y_i$  — сумма примесей, измеренных на одном или нескольких хроматографах по различным методикам;  $\sum_j^n y_j$  — сумма примесей, которые могут присутствовать в аттестуемом газе, но их нельзя измерить из-за недостаточной чувствительности хроматографа;  $\sum_\phi^k y_\phi$  — сумма примесей, содержание которых в аттестуемом газе ограничено применяемым методом очистки.

\* Термин «предел обнаружения» заимствован из рекомендаций, опубликованных в «Журнале аналитической химии», 1975, т. 30, № 10.

При принятом методе очистки  $m+n=10-11$ . Для практического применения формулы (1) необходимо сделать следующие допущения:

$$\sum_i^m y_i + \sum_j^n y_j \gg \sum_\phi^k y_\phi$$

Это допущение основано на том, что при числе возможных примесей от  $\phi$  до  $k$ , равном 50, величина  $\sum_\phi^k y_\phi$  не превышает  $5 \cdot 10^{-4}\%$ , что на порядок менее предполагаемой погрешности аттестации. Предположение о столь большом числе примесей с концентрацией  $10^{-5}\%$  в чистых газах совершенно не реально на практике и не подтверждено ни одной из известных работ по анализу веществ в газообразной фазе.

2. Для оценки  $\sum_j^n y_j$  можно предположить, что каждая примесь из числа  $y_j$  содержится в аттестуемом газе, но ее концентрация при доверительной вероятности 0,99 не превышает тройного уровня шумов детектирующей системы, а погрешность оценки находится в интервале  $0 < \delta_{y_j} \leq \Delta i$ , т. е. больше нуля, но меньше или равна уровню шумов детектирующей системы при измерении  $i$ -го компонента.

Сформулированные выше допущения позволяют оценить содержание основного компонента в аттестуемом газе с погрешностью не более  $5 \cdot 10^{-3}\%$ , если предел обнаружения каждой примеси находится в диапазоне  $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}\%$ .

Второй способ аттестации чистых газов с использованием только газохроматографического метода основан на различии в эффектах адсорбции основного компонента и примесей. Этот метод позволяет измерить в газах сумму примесей с температурами кипения отдельных компонентов до 523 К, адсорбирующихся на тонкопористых неполярных адсорбентах значительно больше основного компонента, и измерить отдельно остальные примеси.

Например, при аттестации  $N_2$  в нем интегрально измеряют сумму примесей  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $N_2O$ ,  $H_2O$  и др., а остальные возможные примеси: He, Ne,  $H_2$ ,  $O_2$ , Ar, Kr, NO, CO — измеряются отдельно по различным хроматографическим методикам. При аттестации  $H_2$  задача существенно упрощается: интегрально измеряется сумма примесей  $O_2$ ,  $N_2$ , Ar и др., а измерению в виде отдельных компонентов подлежат только He и Ne.

Содержание основного компонента в аттестуемом газе по аналогии с формулой (1) можно оценить, как

$$y_0 = 100 - \sum_i^m y_i - \sum_j^n y_j - y_2 \quad (2)$$

где  $y_2$  — сумма примесей со значительно большими удерживаемыми объемами, чем у основного компонента.

При практической аттестации  $H_2$  величина  $\left| \sum_i^m y_i + \sum_j^n y_j \right| = 2$ , а для  $O_2$ , Ar, CO и  $CH_4$  она не превышает 10.

Если предел обнаружения примесей при использовании хроматографических методик по каждой примеси из числа  $i$  и  $j$  находится в интервале  $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}\%$ , а при оценке  $\sum_j^n y_j$  сделать допущения, сформулированные

для предыдущего способа аттестации, то погрешность оценки  $\left| \sum_i^m y_i + \sum_j^n y_j \right|$  составит не более  $5 \cdot 10^{-3}\%$ . Если при измерении  $y_2$  использовать предварительную хроматографическую колонку, заполненную активированным углем ПАУ-1 или поралаком, с изменением температурного поля этого слоя и по-

реключением потока газа-носителя в ходе анализа, оценка погрешности измерения  $y_2$  будет менее  $1 \cdot 10^{-4}\%$ . Если при аттестации  $\text{CO}_2$  потребуется дополнительная информация о содержании в нем углеводородных газов, то ее легко получить на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Измерение примесей в чистых газах с помощью хроматографического метода включает в себя выбор методики разделения примесей и основного компонента на соответствующих сорбентах и количественную интерпретацию результатов анализа. Если первый вопрос в литературе достаточно освещен, то второй нашел лишь частичное отражение в [5]. Предложены десятки способов и средств градуировки хроматографов, но ни один из них не отвечает требованиям аттестации чистых газов по всем измеряемым примесям в широком диапазоне концентраций.

В дальнейшем хроматографы будем рассматривать не как обычное средство измерения, а как особый аналитический прибор—компаратор, обладающий достаточно хорошей кратковременной стабильностью и позволяющий точно сравнивать количество вещества, подлежащее газохроматографическому измерению, с известным количеством того же вещества, измеренного при градуировке. В этой связи предполагается, что газовый хроматограф будет градуироваться перед каждым наблюдением или перед небольшой группой наблюдений.

Градуировка хроматографа в диапазоне концентраций  $10^{-1}$ — $10^{-5}\%$  может быть осуществлена:

а) по бинарным смесям в диапазоне микроконцентраций газа-носителя с каждым из компонентов, содержащихся в анализируемом газе в качестве примеси;

б) путем определения относительных коэффициентов чувствительности детектора по каждому компоненту;

в) по чистым компонентам, составляющим примеси в анализируемом газе, или по их бинарным смесям с газом-носителем в диапазоне макроконцентраций.

При измерении примесей в таких чистых газах, как  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , способ градуировки хроматографа по бинарным смесям газа-носителя с каждым из компонентов-примесей в диапазоне  $10^{-2}$ — $10^{-4}\%$  трудно применить на практике в связи с необходимостью готовить смеси на основе сверхчистого газа-носителя, в котором предварительно установлено содержание газа-загрязнителя вплоть до концентрации  $10^{-7}\%$ . Градуировка хроматографа по п. б) и оценка соответствующих погрешностей описана в [5].

Рассмотрим последний способ градуировки для двух случаев: 1) измерение отдельных примесей, имеющих меньшие или близкие теплоты адсорбции по отношению к теплоте адсорбции основного компонента в аттестуемом газе; 2) измерение суммы примесей или отдельных компонентов, теплоты адсорбции которых значительно больше, чем у основного компонента.

В первом случае при градуировке по чистым компонентам-примесям или по их бинарным смесям макроконцентраций с газом-носителем, когда удерживаемые объемы компонентов при измерении  $V_{y_2}^n$  и градуировке  $V_{y_2}^r$  равны, расчет мольной концентрации компонентов может быть проведен по формуле [5]. Если неравенство  $V_{y_2}^n \neq V_{y_2}^r$  вызвано отличием изотерм адсорбции при измерении и градуировке, то мольная концентрация примеси может быть рассчитана также, как для  $V_{y_2}^n = V_{y_2}^r$ . Если же причиной неравенства удерживаемых объемов являются «матричные эффекты» [6] или «эффекты подпития» [7], то в формуле, приводимой в работе [5], количества компонента при измерении и градуировке не эквивалентны соответствующим площадям. При этом введение поправок на практике весьма затруднительно, так как их значения зависят от типа анализируемых веществ, соотношения измеряемых компонентов, характера изотерм адсорбции, параметров хроматографического опыта и конструктивных особенностей приборов. При  $V_{y_2}^n \neq V_{y_2}^r$  градуировка хроматографа должна осуществляться методом добавок. Добавкой может

быть измеряемый компонент либо в чистом виде, либо в виде бинарной смеси с газом-носителем в диапазоне макроконцентраций. Для расчета мольной концентрации  $k$ -го компонента, когда добавкой служит измеряемый компонент, можно получить следующую формулу:

$$y_k = \frac{A_n V_r y_r z_n}{(A_c - A_n) V_n z_r} 100, \quad (3)$$

где  $A_n$  — площадь пика измеряемого компонента;  $A_c$  — суммарная площадь пика измеряемого компонента и компонента добавки;  $V_n$  и  $V_r$  — объемы пробы аттестуемого и градуировочного газов;  $z_n$  и  $z_r$  — коэффициенты сжимаемости аттестуемого и градуировочного газов;  $y_r$  — мольная концентрация измеряемого компонента в газовой смеси, используемой для градуировки.

Если добавкой служит не измеряемый, а какой-либо другой компонент, то формула (5) запишется:

$$y_k = \frac{A_n V_r k y_r z_n}{A_r V_n z_r} 100, \quad (4)$$

где  $A_r$  — площадь пика градуировочного компонента;  $k_n$  — относительный коэффициент чувствительности хроматографа для измеряемого компонента по отношению к компоненту добавки.

Второй случай распространяется на измерение сумм примесей и отдельных компонентов, теплоты адсорбции которых значительно больше, чем у основного компонента. Измерения выполняются с коммутацией потоков газа в ходе анализа и с предварительным накоплением примесей. Для работы в режиме накопления на адсорбентах при низких температурах с последующей термодесорбцией и измерением примесей с градуировкой методом добавок по компоненту-примеси\* аналогично формуле (3) можно записать

$$y_k = \frac{A_n V_r y_r z_n \eta}{(A_c - A_n) Q t z_r} 100, \quad (5)$$

где  $\eta$  — коэффициент извлечения измеряемой примеси при накоплении и термодесорбции;  $Q$  — расход аттестуемого газа через накопительное устройство;  $t$  — время накопления примесей.

Если добавкой служит не компонент-примесь, а любой другой компонент, то выражение (5) переписывается так:

$$y_k = \frac{A_n V_r y_r z_n \eta k_n}{A_r Q t z_r} 100. \quad (6)$$

Проведем анализ случайной и систематической составляющих погрешностей, возникающих при аттестации чистых газов с использованием формул (1)–(6).

Для оценки относительного среднего квадратического отклонения (СКО) результата измерения при расчетах по формулам (4) и (5) при косвенных измерениях для некоррелированных по условиям измерений величин  $A_n$  и  $A_c$  в соответствии с [20] имеем

$$S_{\sigma y_k} = \sqrt{S_{\sigma A_n}^2 + S_{\sigma A_c}^2} \quad (7)$$

Оценки относительного СКО из формул (3) и (5) после проведения соответствующих преобразований и при условии, что величины  $A_n$  и  $A_c$  могут быть коррелированы, по аналогии с (10), вычисляются по формуле

$$S_{\sigma y_k} = \sqrt{S_{\sigma A_c}^2 + \left(\frac{\bar{A}_c}{\bar{A}_c - \bar{A}_n}\right)^2 S_{\sigma A_n}^2 + \frac{\bar{A}_c}{\bar{A}_c - \bar{A}_n} \rho_{\bar{A}_c \bar{A}_n} S_{\sigma A_c} S_{\sigma A_n}}, \quad (8)$$

где  $\rho_{\bar{A}_c \bar{A}_n}$  — коэффициент корреляции величин  $A_c$  и  $A_n$ .

Способ вычисления  $\rho_{\bar{A}_c \bar{A}_n}$  подробно изложен в [8]. Можно показать, что в случае аттестации чистых газов с расчетами по формуле (1) оценка относительного СКО содержания основного компонента вычисляется следующим образом:

$$S_{0y_0} \approx \sqrt{\sum_i^m S_{0y_i}^2 \bar{y}_i^2 + \sum_j^n S_{0y_j}^2 \bar{y}_j^2} \quad (9)$$

а при аттестации по формуле (2) — из выражения

$$S_{0\bar{y}_0} = \sqrt{\sum_i^m S_{0y_i}^2 \bar{y}_i^2 + \sum_j^n S_{0y_j}^2 \bar{y}_j^2 + S_{0\bar{y}_2}^2 \bar{y}_2^2} \quad (10)$$

где  $\bar{y}_i$ ,  $\bar{y}_j$  и  $\bar{y}_2$  — результаты измерения мольной концентрации соответствующих компонентов.

Систематические погрешности при аттестации чистых газов вызваны погрешностью измерения каждой из влияющих величин, входящих в формулы (1) — (6). Учитывая, что число влияющих величин в этих формулах больше четырех, для их равновероятного распределения, в соответствии с рекомендациями [8], из формулы (3) можно получить

$$\theta_{0y} = k_x \sqrt{\theta_{0t}^2 + \theta_{0Vr}^2 + \theta_{0yr}^2 + \theta_{0z_n}^2 + \theta_{0V_n}^2 + \theta_{0z_r}^2 + \theta_{0\Delta P}^2 + \theta_{0\Delta T}^2} \quad (11)$$

где  $k_x$  — коэффициент, зависящий от выбранной доверительной вероятности;  $\theta_{0\Delta P}$  и  $\theta_{0\Delta T}$  — остаточные систематические погрешности от изменения температуры и давления аттестуемого газа между двумя циклами дозирования при наблюдении и градуировке  $\theta_{0t}$  — остаточная систематическая погрешность, вызванная возможной нелинейностью хроматографа и интегратора.

Систематические погрешности, возникающие при измерении с расчетами по формулам (4) — (6), аналогичны рассчитанным по формуле (11) с учетом всех членов, входящих в соответствующие формулы. Кроме того, следует иметь в виду, что при использовании формулы (6) может возникнуть дополнительная систематическая погрешность, связанная с неодинаковой скоростью газа-носителя для измеряемого компонента и компонента, по которому осуществляется градуировка, из-за переключения потока газа-носителя в ходе анализа.

При аттестации чистых газов с расчетом по формуле (1) остаточная систематическая погрешность может быть найдена из выражения

$$\theta_{0y_0} \approx \sqrt{\sum_i^m \theta_{0y_i}^2 \bar{y}_i^2} \quad (12)$$

По аналогии с (12) из формулы (2) имеем

$$\theta_{0\bar{y}_0} \approx \sqrt{\sum_i^m \theta_{0y_i}^2 \bar{y}_i^2 + \theta_{0y_2}^2 \bar{y}_2^2} \quad (13)$$

В соответствии с [8] для результирующей погрешности содержания основного компонента можно записать

$$\Delta_{0y_0} = \pm (tq)_x S_{y_0} \quad (14)$$

где

$$(tq)_x = \frac{(tq) S_{0y_0} + \theta_{0y_0}}{S_{0y_0} + \frac{\theta_{0y_0}}{\sqrt{3}}} \quad (15)$$

$$S_2 = \sqrt{S_{0y_2}^2 + \frac{\theta_{0y_2}^2}{3}} \quad (16)$$

Здесь  $tq$  — доверительный интервал для распределения случайной составляющей погрешности;  $(tq)_2$  — доверительный интервал для композиции распределения случайных погрешностей и неисключенных остатков систематических погрешностей.

Для аттестации степени чистоты основных промышленных газов используется комплекс аппаратуры, состоящий из следующих хроматографов:

- 1) фирмы «Perkin—Elmer» модель F-30 с электронным интегратором фирмы «Spectra—Physics» модель M-1;
- 2) фирмы «Hewlett—Packard» модель 5730A с электронным интегратором модель 3380A;
- 3) фирмы «Varian—Aerograph» модель 2860 с электронным интегратором модель CDS-101;
- 4) «Цвет-6» с электронным интегратором Воронежского филиала ОКБА «Спектр-3—2».

Описание концентрации и технические характеристики этих приборов приведены в [9]. Экспериментальное обоснование 1-го способа аттестации чистых газов проводилось при адсорбционной очистке искусственной смеси, содержащей 0,22%  $C_2H_6$  в  $CH_4$ . Смесь со скоростью 4,2 см<sup>3</sup>/с пропусклась через колонку длиной 2 м и внутренним диаметром 6 мм, заполненную цеолитами СаХ фракции (0,25—0,5) мм. Температура колонки поддерживалась при 293 К. Прокисовая концентрация  $C_2H_6$  измерялась с помощью хроматографа «Цвет-6» по методике, обеспечивающей предел обнаружения  $S_{мин,об}$  =  $3 \cdot 10^{-6}$ %. Время защитного действия слоя адсорбента по  $C_2H_6$  составило  $2,9 \cdot 10^4$  с. Проведенная работа показала, что при адсорбционной очистке на колонке длиной 2 м и внутренним диаметром 10 мм за 7 ч можно получить 0,3 м<sup>3</sup> газа. Очевидно, что такая производительность установки вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым к аппаратуре высшей точности для исходных чистых газов.

Измерение примесей с градуировкой для первого случая производится на хроматографах с обычными газовыми схемами, за исключением того, что в нее последовательно включены два разработанных нами дозирующих устройства, значительно отличающиеся по объемам. Устройства представляют собой многоходовые краны, отличающиеся «прямоточностью» конструкции и отсутствием «мертвых», т. е. не продуваемых газом-носителем объемов. Конструкция первого дозирующего устройства описана в [10]. Первое дозирующее устройство (назовем его устройством больших объемов) имеет объемы ~0,018;

0,36; 1,0 и 3,8 см<sup>3</sup>. Второе устройство — устройство микрообъемов представляет собой шайбовый дозатор, созданный на основе дозатора Д-40 ВНИИКАНЕФТЕГАЗ со значительными конструктивными изменениями. Устройство содержит восемь объемов. Например, для устройства № 3 эти объемы находятся в диапазоне 1,2—18 мм<sup>3</sup>, а для устройства № 1 — в диапазоне 0,6—11 мм<sup>3</sup>. Измерение объемов дозирующих устройств, особенно для микрообъемов, является сложной технической задачей. Так, способы измерения, приводимые в [11, 12], имеют большие систематические погрешности из-за вытеснения жидкости из измеряемого объема и вряд ли осуществимы на практике. Использование способа [13, 14] приводит к систематическим погрешностям, связанным с погрешностью измерительных микробюреток и, согласно поверочной схеме для мер вместимости и средств измерения объема жидкости и газов, составляют не менее ±1% [15].

Работы, проведенные во ВНИИМ, показали, что погрешность измерения объемов шайбовых и пластинчатых дозаторов оптическими методами во многом определяется качеством изготовления отверстий и находится в пределах 2—5%. Кроме того, следует отметить, что эффективный дозируемый объем может не совпадать с геометрическим объемом отверстия в шайбе.

Для устранения этих недостатков был разработан весовой способ измерения объемов дозирующих устройств [16]. На специальной установке [17]

дозирующее устройство заполнялось четыреххлористым углеродом, плотности которого при 293 К составляет  $(1,594 \pm 0,001) \times 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>. Вытеснение и испарение его из дозы производилось гелием. Четыреххлористый углерод адсорбировался активированным углем марки СКТ, который при комнатной температуре поглощает его практически необратимо. Объемы доз рассчитывались на основе измерений массы адсорбента в холостом опыте и адсорбента с поглощенным адсорбатом. Результаты измерений сведены в табл. 1.

Таблица 1

| Дозирующее устройство больших объемов |                                    |                   | Дозирующее устройство микрообъемов |                                    |                   |            |                                    |              |
|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------|------------|------------------------------------|--------------|
| Номер дозы                            | $V \pm \Delta V$ , см <sup>3</sup> | $\Delta_{0V}$ , % | Номер дозы                         | $V \pm \Delta V$ , мм <sup>3</sup> | $\Delta_{0V}$ , % | Номер дозы | $V \pm \Delta V$ , мм <sup>3</sup> | $V_{0V}$ , % |
|                                       |                                    |                   |                                    |                                    |                   |            |                                    |              |
| 2                                     | $0,3653 \pm 0,005$                 | 0,2               | 2                                  | $1,826 \pm 0,005$                  | 0,2               | 6          | $8,22 \pm 0,02$                    | 0,3          |
| 3                                     | $1,000 \pm 0,001$                  | 0,1               | 3                                  | $2,607 \pm 0,003$                  | 0,1               | 7          | $12,35 \pm 0,02$                   | 0,1          |
| 4                                     | $3,812 \pm 0,002$                  | 0,06              | 4                                  | $3,332 \pm 0,009$                  | 0,3               | 8          | $18,19 \pm 0,04$                   | 0,2          |

Для дозирующего устройства больших объемов дозы № 3 и 4 рассчитаны по числу наблюдений  $n=6$  и доверительной вероятности  $P=0,99$ . Для дозирующего устройства микрообъемов каждое из наблюдений массы адсорбента производилось при многократном дозировании в него одного и того же объема четыреххлористого углерода. Так, доза № 1 вводилась 25 раз, № 2 — 20 раз, № 3 — 15 раз, № 4 — 10 раз, № 5 — 7 раз, № 6 — 5 раз, № 7 — 3 раза и № 8 — 2 раза. Все расчеты выполнены с учетом оценок случайных и систематических составляющих погрешностей.

Значения предела обнаружения при доверительной вероятности 0,95, полученные для используемого газохроматографического оборудования по специальным хроматографическим методикам, приведены в табл. 2.

Таблица 2

| Примеси                       | Аттестуемый газ   |                   |                   |                   |                   |                   |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                               | H <sub>2</sub>    | O <sub>2</sub>    | N <sub>2</sub>    | CO                | CH <sub>4</sub>   | CO <sub>2</sub>   |
| He                            | $2 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| Ne                            | $1 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ |
| H <sub>2</sub>                | —                 | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| Ar                            | $2 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| O <sub>2</sub>                | $3 \cdot 10^{-4}$ | —                 | $9 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| N <sub>2</sub>                | $5 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ | —                 | $7 \cdot 10^{-4}$ | $8 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| CH <sub>4</sub>               | —                 | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | —                 | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| Kr                            | —                 | $3 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | —                 | $1 \cdot 10^{-3}$ |
| CO                            | —                 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | —                 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | —                 | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ |

В табл. 2 отсутствует Xe, поскольку измерение и градуировка этой примеси производится способами, применяемыми для 2-го случая. Измерение всех примесей, кроме CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, осуществляется с детекторами по теплопроводности. При этом примеси He, Ne и H<sub>2</sub> измеряются с газом-носителем Ar, примеси He и Ne с газом-носителем H<sub>2</sub>, а остальные — с газом-носителем He. Отсутствие в табл. 2 примеси NO объясняется возможностью очистки от нее до концентраций менее 10<sup>-4</sup>% на увлажненных колонках.

Измерение суммы примесей или отдельных компонентов, теплоты адсорбции которых значительно больше теплоты адсорбции основного компонента,

производится с газом-носителем Не на хроматографе «Varian—Aerograph» 2860 с интегратором CDS-101. Газовая схема для отбора проб при измерении отличается от обычных, применяемых при концентрировании [18], наличием между баллоном с аттестуемым газом и предварительной колонкой дозирующего устройства микрообъемов. Предварительная колонка состыкована с хроматографом при помощи шестиходового двухпозиционного газового крана обогреваемого типа, входящего в комплект хроматографа. Применение дозирующего устройства микрообъемов позволяет измерить в реальных условиях коэффициент извлечения по каждому из анализируемых компонентов и обеспечивает градуировку хроматографа в диапазоне концентраций  $10^{-1}$ — $10^{-8}\%$ .

При измерении примесей в Аг для предварительной колонки длиной 0,2 м и внутренним диаметром 2 мм, заполненной ПАУ-1, предел обнаружения при дозировании 200 см<sup>3</sup> Аг составил: по Кг— $2 \cdot 10^{-6}\%$ , по СН<sub>4</sub>— $3 \cdot 10^{-6}\%$ , по СО<sub>2</sub>— $2 \cdot 10^{-6}\%$ , по Н<sub>2</sub>O— $2 \cdot 10^{-5}\%$ , по Хе— $2 \cdot 10^{-4}\%$ , а по С<sub>2</sub>H<sub>4</sub>— $4 \cdot 10^{-4}\%$ .

Очевидно, если увеличить объем аттестуемого газа, пропущенного через предварительную колонку, ее длину и внутренний диаметр, то можно получить предел обнаружения примесей  $\sim 10^{-6}\%$ .

Оценим значения относительных случайных и систематических погрешностей. Оценка СКО результатов измерения  $S_{0\bar{A}_n}$  и  $S_{0\bar{A}_c}$ , входящих в формулы (7) и (8), находится в интервале  $\frac{0,05-10\%}{\sqrt{n}}$ , а  $S_{0\bar{A}_n}$  — в интервале

$\frac{0,05-2\%}{\sqrt{n}}$ , где  $n$  — число наблюдений площади пика. Конкретные значения оценок во многом определяются концентрацией примесей и критериями разделения компонентов на хроматограмме. Систематическая погрешность  $\theta_{0r}$ , связанная с нелинейностью хроматографа, работающего в режиме компаратора, находится в пределах 0,1—0,2%.

Значения  $\theta_{0V_n}$  и  $\theta_{0V_r}$  приведены в табл. 1. Систематические погрешности, вызванные изменением температуры и давления аттестуемого газа  $\theta_{0\Delta T}$  и  $\theta_{0\Delta P}$  составляют менее 0,1%, так как весь процесс измерения осуществляется за время менее  $1,8 \cdot 10^3$  с. В формуле (11)  $\theta_{0y_r} = 0,1-0,5\%$ , так как для градуировки используются либо технические газы с содержанием основного компонента 99—99,9%, либо газовые смеси в диапазоне концентраций 0,1—1%. Коэффициенты сжимаемости  $z_n$  и  $z_r$  известны в настоящее время с погрешностью менее 0,1% [19]. Погрешность измерения относительных коэффициентов чувствительности  $\theta_{0k_n}$  составляет 0,3—0,5%, если для их измерения используется дозирующее устройство микрообъемов. Задавшись доверительной вероятностью 0,99, для которой  $k=1,4$ , и учитывая, что в аттестуемых газах содержание основного компонента не менее 99,9%, из формулы (11) получим  $\theta_{0y_k} = 0,3-2\%$ . При содержании примеси  $y_k=1\%$  имеем  $\Delta_{0y_k} = \pm 0,3-0,5\%$ , при  $y_k=0,01\%$  получим  $\Delta_{0y_k} = \pm 0,5-1\%$ , а при  $y_k=0,001\%$  значение  $\Delta_{0y_k}$  может достигать 10%. Оценим значения случайных и систематических погрешностей для 2-го случая измерения. Оценка относительных СКО, входящих в формулы (7) и (8),  $S_{0\bar{A}_n}$  и  $S_{0\bar{A}_c}$  находится в интервале

$\frac{2-10}{\sqrt{n}}\%$ , а  $S_{0\bar{A}_r} \approx \frac{0,5-3}{\sqrt{n}}\%$ . Для оценки значения относительных систематических погрешностей, входящих в формулу (11), с учетом величин, входящих в формулы (5) и (6), имеем:  $\theta_{0V_r} = 0,2-0,4\%$ ;  $\theta_{0x} = 1\%$ ;  $\theta_{0Q} = 0,25-1\%$  [27] и  $\theta_{0r} = 0,2-1\%$ . Относительная систематическая погрешность  $\theta_{0Q}$  от возможной разности скорости газа-носителя для измеряемого компонента и компонента, по которому осуществляется градуировка, может быть оценена примерно в 1%. Значения остальных относительных систематических погреш-

ностей для формул (5) и (6) оценены в первом случае измерений. После подстановки значений систематических погрешностей в формулу (11) при расчете  $y_A$  по формуле (5) получим  $\delta_{0y_A} \approx 3-4\%$ , а при расчете по формуле (6) —  $\delta_{0y_A} \approx 2-4\%$ . Для измерений с накоплением примесей достоверные результаты могут быть получены только при обработке выходной информации по площадям пиков. Наиболее точными являются измерения, выполняемые по формуле (6), так как при этом в качестве оценок  $S_{0A_n}$  и  $S_{0A_r}$  используются их приведенные значения, которые гораздо легче воспроизвести на хроматографе. Проводя измерения примесей по второму случаю для доверительной относительной погрешности измерений примесей с концентрацией в диапазоне  $10^{-3}-10^{-6}\%$  можно записать: при измерении с расчетом  $y_A$  по формуле (5) —  $\delta_{0y_A} = -4-5\%$ , а по формуле (6) —  $\delta_{0y_A} \approx 2-5\%$ .

Применение на практике теории аттестации чистых газов, комплекса газо-хроматографического оборудования, дозирующей и вспомогательной аппаратуры, описанных в статье, позволяет для ряда аттестуемых газов получить следующие результаты (см. табл. 3).

Таблица 3

| Аттестуемый газ | Содержание основного компонента, % | Погрешность измерения содержания основного компонента, % |                      |
|-----------------|------------------------------------|--|----------------------|
| N <sub>2</sub>  | 99,989                             | -5 · 10 <sup>-4</sup>                                    | 5 · 10 <sup>-2</sup> |
| O <sub>2</sub>  | 99,44                              | -1 · 10 <sup>-2</sup>                                    | 2 · 10 <sup>-2</sup> |
| H <sub>2</sub>  | 99,992                             | -6 · 10 <sup>-4</sup>                                    | 3 · 10 <sup>-2</sup> |
| CH <sub>4</sub> | 99,85                              | -1 · 10 <sup>-2</sup>                                    | 2 · 10 <sup>-2</sup> |
| CO              | 98,50                              | -1 · 10 <sup>-2</sup>                                    | 3 · 10 <sup>-2</sup> |
| Ar              | 99,998                             | -3 · 10 <sup>-4</sup>                                    | 1 · 10 <sup>-2</sup> |

Значения, приведенные в табл. 3, вычислены по результатам измерения примесей в аттестуемых газах при  $n=5$  для  $P=0,99$ . Из табл. 3 видно, что в случае аттестации газов с содержанием основного компонента не менее 99,95%, погрешность его оценки не превышает  $5 \cdot 10^{-3}\%$ .

Проведенные исследования позволяют сформулировать определение чистого газа для

метрологических целей: чистый газ для метрологических целей — это газ, состоящий из однократных структурных элементов (атомов или молекул), в котором суммарное содержание примесей не превышает 0,01%, а погрешность оценки содержания основного компонента не более  $5 \cdot 10^{-3}\%$ .

Следует отметить, что изложенные способы аттестации исходных чистых газов являются, по существу, абсолютными, так как аппаратура для их реализации не нуждается в градуировке по сверхчистым газам. Кроме того, они опираются на теоретически обоснованную адсорбционную очистку и на абсолютный способ измерения объемов дозирующей аппаратуры.

Рассмотренные вопросы весьма сложны в практической реализации, поэтому предложенный комплекс аппаратуры может быть применен, очевидно, только в качестве исходного или эталонного в области газоаналитических измерений. На более низких звеньях поверочной схемы необходимо использовать для аттестации чистых газов прецизионный аналитический прибор, работающий в режиме компаратора по основному компоненту в аттестуемых газах. Таким прибором может быть аналитический газовый хроматограф, состоящий из электронного интегратора или ЭВМ. Например, на хроматографе фирмы «Perkin—Elmer» F30 с интегратором фирмы Spectra—Physics M-1, работающем в режиме компаратора, для доверительной вероятности 0,99 погрешность измерения содержания основного компонента в аттестуемом газе не более  $\pm 0,04\%$  при числе измерений  $n=6$ .

Таким образом, комплекс аппаратуры, используемый для аттестации чистых газов включает в себя: установку для доочистки газов, аналитические газовые хроматографы в комплекте с электронными интеграторами, дозирующую и вспомогательную аппаратуру. Комплекс аппаратуры призван обеспечить единство газоаналитических измерений и передачу молярной концентрации чистых газов от верхнего звена к аппаратуре низких звеньев, служащих для воспроизведения и передачи единицы измерения. Поскольку аттестация

чистых газов в верхнем звене поверочной схемы и на последующих звеньях может быть осуществлена на аппаратуре, имеющей неодинаковую точность, создаются предпосылки для разработки поверочной схемы, в которой передается молярная концентрация по чистым газам, и только в ее нижнем звене, примыкающем к рабочим газоанализаторам, можно будет использовать газосмесительное оборудование различных типов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поверочная схема для средств измерения состава газов. (Коллеров Д. К., Бобылев А. В., Гореллик Д. О. и др.). — Измерительная техника, 1972, № 6.
2. Бобылев А. В. Аттестация степени чистоты газов. — В кн.: Автоматизированные газоаналитические системы в металлургической промышленности. Киев, Знание, 1976.
3. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967.
4. Бондарев З. А., Хлебалкин В. А. Об одной задаче сорбции газов. — Нефть и газ. Изв. вузов СССР, 1969, № 5.
5. Бобылев А. В. Погрешности при аттестации чистых газов хроматографическим методом. — Измерительная техника, 1975, № 6.
6. Ван де Краатс. Некоторые количественные методы хроматографического анализа газовых смесей с применением катарометра в качестве детектора. — В кн.: Доклады на II-м международном симпозиуме по газовой хроматографии. (Амстердам, май 1958 г.). М.: Изд. иностр. лит., 1961.
7. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газожидкостная хроматография. Теория и практика. Л.: Недра, 1966.
8. Методы обработки результатов наблюдений при измерениях. М.—Л.: Изд-во стандартов, 1972, вып. 134(194).
9. Приборы для хроматографии. Сакодинский К. И., Бражников В. В., Буров А. Н. и др. М.: Машиностроение, 1973.
10. Бобылев А. В., Горнштейн Б. Я. Поворотное дозирующее устройство. Авт. свид. № 391327. — Бюлл. изобр., 1973, № 31.
11. Коренман И. М. Количественный микрохимический анализ. М.—Л.: Госхимиздат, 1949.
12. Кирк П. Количественный ультрамикрoанализ. М.: Изд. иностр. лит., 1952.
13. Brener W., Schreckling K. Fine Anordnung zur kontineier Errengung genauer Gasspurenkonzentrationen für Olie überprüfung analytischer Verfahren.—Arch. Tech. Messen., 1970, № 408.
14. Guillemín G. L., Vermont I., Iuston P., Peyron A., Artur A. Specific Calibration Technique for Process Gas Chromatography.—J. of Chromat. Sci., 1973, № 9.
15. Поверочные схемы. Под ред. К. П. Широкова. М.: Изд-во стандартов, 1965.
16. Бобылев А. В., Хацкевич Е. А. Способ измерения объемов емкостей. Авт. свид. № 480915. — Бюлл. изобр., 1975, № 30.
17. Бобылев А. В., Хацкевич Е. А. Устройство для измерения объемов дозирующих устройств газоанализаторов. Авт. свид. № 539221. — Бюлл. изобр., 1976, № 46.
18. Березкин В. Г., Татарникий В. С. Газохроматографические методы анализа примесей. М.: Наука, 1970.
19. Таблицы физических величин. Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
20. Бурдун Г. Д., Марков Б. Н. Основы метрологии. М.: Изд-во стандартов, 1972.
21. Levy A. The Accuracy of the Bubble Meter Method for Flow Measurements.—J. of Scientific Instruments, 1964, № 7.

Поступила в редакцию 28/IV-77 г.

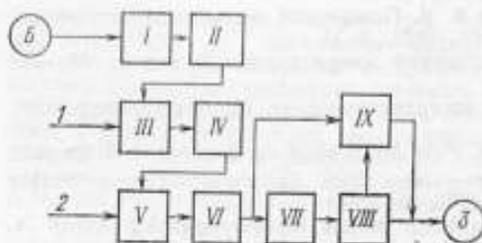
АТТЕСТАЦИЯ ИСХОДНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ  
ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ

Для аттестации газовых смесей на высшем метрологическом уровне предложено использовать методы, основанные на смешении чистых газов [1—2]. Один из таких методов — весовой — реализован во ВНИИМ для диапазона макроконцентраций основных промышленных газов ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $Ar$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ). В настоящей работе описаны аппаратура и методики, применяемые во ВНИИМ для приготовления и аттестации весовым методом исходных образцов состава газовых смесей в диапазоне мольной концентрации 1—99%.

В основе весового метода лежит уравнение (1), вытекающее из определения мольной концентрации и соотношения между массой и количеством вещества

$$C^0 = \frac{\sum_{i=1}^k m_i C_i^0}{\sum_{i=1}^k \mu_i} \quad (1)$$

где  $C^0$  — мольная концентрация определяемого компонента в смеси (%);  $C_i^0$  — мольная концентрация определяемого компонента в  $i$ -м смешиваемом газе (%);  $m_i$  — масса  $i$ -го смешиваемого газа (г);  $\mu_i$  — мольная масса  $i$ -го смешиваемого газа (г/моль);  $k$  — число смешиваемых газов.



Операционная схема приготовления и аттестации газовой смеси: B — баллон; 1, 2 — аттестованные смешиваемые газы; 3 — аттестованная газовая смесь в баллоне; I — промывка и вакуумирование баллона; II, IV, VI — взвешивание баллона; III, V — дозирование газов; VII — перемешивание смеси; VIII — аналитический контроль; IX — обработка результатов наблюдений

с помощью металлической дробы. С целью исключения погрешностей, обусловленных натеканием воздуха в вакуумированный баллон и утечкой газа из заполненного баллона, каждый баллон подвергается двум испытаниям на герметичность. В процессе первого испытания баллон, вакуумированный до остаточного давления  $1 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. уравновешивают на весах, после чего в течение 30 мин с интервалом в 10 мин определяют по шкале положе-

Единица мольной концентрации по уравнению (1) производится с помощью комплекса аппаратуры, включающего: манометрическую установку для дозирования газов, весы для измерения массы газов, баллоны для хранения газовых смесей и газоаналитические приборы для контроля состава приготовленных смесей. Операционная схема приготовления и аттестации газовой смеси (для бинарной смеси) приведена на рисунке.

Для приготовления и последующего хранения газовых смесей используются баллоны типа 150Л (ГОСТ 949—73) вместимостью от 1 до 6 дм<sup>3</sup> с полированной наружной поверхностью. Внутренняя поверхность баллонов очищается

ние равновесия коромысла весов ( $L_0, L_{10}, L_{20}, L_{30}$ ). Положительным результатом считают отсутствие монотонного изменения положения равновесия и выполнение неравенства  $|L_0 - L_{30}| < 2S_L$ , где  $S_L$  — среднее квадратическое отклонение результата определения положения равновесия нагруженных весов. В процессе второго испытания аналогичные процедуры производят с баллоном, заполненным гелием до давления 5 МПа. Для смещения используются чистые газы, аттестованные на газохроматографическом комплексе ВНИИМ. Промывку и вакуумирование баллонов (операция I), а также дозирование в них газов (операция III, V) осуществляют на манометрической установке статического типа [1], все коммуникации которой изготовлены из нержавеющей стали X18H10T. В процессе проведения операции I баллон поочередно заполняют азотом и смешиваемыми газами до давления 10 МПа, выдерживают с каждым из газов в течение 20 мин и вакуумируют до остаточного давления не более  $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. в течение 10—15 мин. Методика выполнения операций III, V предусматривает исключение погрешностей из-за попадания в баллон воздуха и утечки газа из баллона в процессе его заполнения другим газом. Перед дозированием газа в баллон коммуникации установки вакуумируют, заполняют дозируемым газом и затем вновь вакуумируют до  $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. При заданном значении  $C^0$  и давлении бинарной смеси —  $P_{см}$  давление первого газа ( $P_1$ ) находят графическим путем из построенной по литературным данным зависимости  $P_1 = f\left(\frac{P_1}{z_1}\right)$ , где  $z_1$  — сжимаемость первого газа при давлении  $P_1$ . Искомому значению  $P_1$  соответствует значение аргумента  $P_1/z_1$ , рассчитываемое по формуле

$$\frac{P_1}{z_1} = \frac{P_{см} C^0}{z_1' C^0 + z_2' (100 - C^0) + a C^0 \left(\frac{100 - C^0}{100}\right) (z_1' - z_2')} \quad (2)$$

где  $z_1'$  и  $z_2'$  — сжимаемости первого и второго газов при давлении  $P_{см}$ ;  $a$  — константа уравнения Кричевского — Казарновского [1].

Дозирование газов ведется со скоростью 20—30  $\text{дм}^3/\text{мин}$ , давления  $P_1$  и  $P_{см}$  контролируются с помощью набора образцовых манометров типа МО класса точности 0,4. Описанная методика позволяет готовить смеси, в которых концентрация определяемого компонента отличается от заданной не более чем на 2,5% (отн.).

Взвешивание баллонов (операции II, IV, VI) производят на весах со следующими техническими характеристиками:

|  |   |
|--|---|
| Предельная нагрузка, кг . . . . .  | 10  |
| Предел взвешивания с использованием гирь, г  | 1200  |
| Предел взвешивания по шкале, мг . . . . .  | 100   |
| Цена деления шкалы $S$ , мг/дел. . . . .   | 2,2—2,3   |
| Среднее квадратическое отклонение результата определения положения равновесия нагруженных весов $S_L$ , дел. . . . . | $\pm 1$   |
| Нестабильность нагруженных весов за 6 ч в условиях проведения измерений, мг . . . . .                                | не более $\pm 6$                                  |
| Положение баллонов при взвешивании . . . . .   | вертикальное, под чашками, в воздушном термостате |

Создание весов с указанными характеристиками позволило применять баллоны вместимостью до 6  $\text{дм}^3$ , что, в свою очередь, дало возможность увеличить количество одновременно аттестуемой газовой смеси в  $\sim 5$  раз по сравнению с [3]. Применяемая методика взвешивания отличается от описан-

ной в [3] тем, что с целью уменьшения влияния внешних условий на результаты измерений, в качестве тарного груза используется баллон, аналогичный рабочему баллону по массе, размерам и обработке наружной поверхности. Массу газа в баллоне рассчитывают из уравнения.

$$m = q_c - q_d + \frac{S}{100} (\bar{L}_k - \bar{L}_n) - \rho \frac{q_c - q_d}{d}, \quad (3)$$

где  $q_c$  — масса снятых с правой чашки весов гирь ( $г$ );  $q_d$  — масса добавленных на правую чашку весов гирь ( $г$ );  $S$  — цена деления шкалы ( $мг/дел$ );  $\bar{L}_k$  и  $\bar{L}_n$  — положения равновесия коромысла весов до и после заполнения баллона газом ( $дел$ );  $\rho$  — плотность воздуха ( $г/см^3$ );  $d$  — плотность материала гирь ( $г/см^3$ ).

Для измерений используются наборы гирь Г-2-1110 и МГ-2-1110 по ГОСТ 7328—73. Значения  $\bar{L}_k$  и  $\bar{L}_n$  находят как средние арифметические результатов трех определений. Цену деления шкалы определяют для каждого взвешиваемого баллона. С целью приведения температуры взвешиваемых баллонов к температуре весов баллоны после заполнения охлаждаются потоком воздуха, а затем выдерживаются в термостате весов в течение 20 мин. Погрешность измерения массы газа рассчитывали по методике [3]. Для применяемых весов, гирь и методики взвешивания предельная погрешность измерения массы газа составила  $\pm 12$  мг. Для исключения изменения массы баллонов между взвешиваниями из-за загрязнения или истирания поверхности баллона и вентиля транспортировку баллонов осуществляют в полотняных чехлах, а перед каждым взвешиванием очищают и протирают вентиль баллона. Для оценки полноты исключения указанных погрешностей были проведены следующие испытания:

- баллон вместимостью 4 дм<sup>3</sup> уравнивали на весах и по результатам трех определений находили положение равновесия коромысла  $\bar{L}_1$ ;
- баллон снимали с весов и присоединяли к установке для дозирования газов;
- баллон вновь помещали на весы и определяли положение равновесия коромысла  $\bar{L}_2$ ;

$$г) \text{ вычисляли отношение } \beta = \frac{|\bar{L}_1 - \bar{L}_2|}{S_L \sqrt{\frac{2}{3}}} \text{ и, рассматривая } \beta \text{ как аргумент}$$

нормированной функции Лапласа [4], находили соответствующее значение доверительной вероятности.

В восьми испытаниях с баллонами разной вместимости значение  $\beta$  не превышало 2,4, что свидетельствовало с доверительной вероятностью 0,99 об отсутствии погрешностей данной группы.

Для перемешивания смесей (операция VII) баллон выдерживают в горизонтальном положении при температуре  $20 \pm 5^\circ C$  в течение 140—160 ч. Полученные экспериментальные данные (для смесей  $H_2-N_2$ ,  $A_2-N_2$ ) показывают, что для большинства смесей принятые сроки перемешивания в 3—4 раза превосходят оптимальные. Однако отсутствие в настоящее время достаточно надежной информации о сроках перемешивания смесей различного состава в различных по вместимости баллонах свидетельствует о целесообразности регламентации избыточных сроков. В дальнейшем, по мере проведения соответствующих исследований и накопления данных сроки перемешивания могут быть уточнены и дифференцированы.

Аналитический контроль (операция VIII) осуществляется с целью обнаружения «промахов», т. е. значительных отклонений действительных значений концентрации от рассчитанных. Аналитический контроль производят путем отбора из баллонов со смесями газовых проб и анализа их с помощью высокочувствительных термокондуктометрических, термомагнитных или оптикоакустических газоанализаторов. Наличие в составе комплекса аппаратуры газоаналитических приборов позволяет также вести систематический контроль

за сохранностью смесей в процессе их хранения и проводить сравнение смесей, аттестованных различными методами.

Обработка результатов наблюдений (операция IX) включает вычисление значения мольной концентрации по уравнению (1) и вычисление границ погрешности.

Источники систематической погрешности, а также обозначения границ составляющих неисключенной систематической погрешности и формулы для их расчета, полученные из уравнения (1), приведены в табл. 1.

Таблица 1

| Источник систематической погрешности  | Обозначение границы | Расчетная формула   |  |
|---|---------------------|---|--|
|   |                     | для многокомпонентной смеси   | для бинарной смеси при $C_i^0 > 99,9\%$            |
|   | $\Delta C_i^0$      | $\frac{m_i}{\mu_i} \frac{\theta C_i^0}{\sum_{l=1}^k \frac{m_l}{\mu_l}}$                 | —  |
|   | $\Delta C_i^1$      | —   | $\frac{C^0}{100} \theta_{C_i^1}$                   |
|   | $\Delta C_i^2$      | —   | $\frac{100 - C^0}{100} \theta_{C_i^2}$             |
| Неточность измерения значения концентрации определяемого компонента в $i$ -м смешиваемом газе | $\Delta \mu_i$      | $\frac{m_i}{\mu_i} (C_i^0 - C^0) \frac{\theta_{\mu_i}}{\sum_{l=1}^k \frac{m_l}{\mu_l}}$ | —  |
| Неточность измерения мольной массы $i$ -го смешиваемого газа                                  | $\Delta \mu_i$      | —   | $\frac{C^0 (100 - C^0) \theta_{\mu_i}}{100 \mu_i}$ |
| Неточность измерения массы $i$ -го смешиваемого газа  | $\Delta m_i$        | —   | $\frac{C^0 (100 - C^0) \theta_{m_i}}{100 \mu_i}$   |
|   | $\Delta m_i$        | $\frac{m_i}{\mu_i} (C_i^0 - C^0) \frac{\theta_{m_i}}{\sum_{l=1}^k \frac{m_l}{\mu_l}}$   | —  |
|   | $\Delta m_1$        | —   | $\frac{C^0 (100 - C^0) \theta_{m_1}}{100 m_1}$     |
|   | $\Delta m_2$        | —   | $\frac{C^0 (100 - C^0) \theta_{m_2}}{100 m_2}$     |

Примечание:  $\theta_{C_i^0}$ ,  $\theta_{\mu_i}$  и  $\theta_{m_i}$  — границы неисключенных систематических погрешностей величин из уравнения (1).

В табл. 2 приведены значения границ перечисленных составляющих и среднего квадратического отклонения суммы неисключенных остатков систематических погрешностей ( $S_B$ ) для смесей кислород — азот и водород — азот.

Принятые при расчете значения границ соответствуют метрологическим характеристикам используемых весов и гирь, а также точности аттестации исходных чистых газов (см. стр. 24).

$$\theta_{C_1^0} = 0,005\%; \theta_{C_2^0} = 0,001\% \text{ (для } O_2 \text{ и } N_2\text{);}$$

$$\theta_{C_2^0} = 0,0002\% \text{ (для } H_2 \text{ и } N_2\text{);}$$

$$\theta_{\mu_1} = 0,003 \text{ г/моль (для } O_2\text{); } \theta_{\mu_2} = 0,002 \text{ г/моль (для } H_2\text{);}$$

$$\theta_{m_2} = 0,003 \text{ г/моль; } \theta_{m_1} = \theta_{m_2} = 12 \text{ мг.}$$

Расчет проводили для баллона вместимостью 6 дм<sup>3</sup> и давления смеси  $P_{см} = 10$  МПа.

Значение  $S$  вычисляли по формуле

$$S_{\theta} = \sqrt{\frac{1}{3} (\Delta^2_{C_1^0} + \Delta^2_{C_2^0} + \Delta^2_{\mu_1} + \Delta^2_{\mu_2} + \Delta^2_{m_1} + \Delta^2_{m_2})} \quad (4)$$

Таблица 2

| Составляющие<br>исключенной<br>систематической по-<br>грешности | (Значения границ составляющих и $S_{\theta}$ ) 10 <sup>3</sup> % |     |     |     |     |      |                                      |      |      |      |     |     |
|---|--|-----|-----|-----|-----|------|--------------------------------------|------|------|------|-----|-----|
|   | Смесь O <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>                             |     |     |     |     |      | Смесь H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> |      |      |      |     |     |
|   | Модельная концентрация, %  |     |     |     |     |      |                                      |      |      |      |     |     |
|   | 1  | 5   | 10  | 50  | 90  | 98   | 1                                    | 5    | 10   | 50   | 90  | 98  |
| $\Delta_{C_1^0}$  | 0,1  | 0,3 | 0,5 | 2,5 | 4,5 | 4,9  | 0,1                                  | 0,3  | 0,5  | 2,5  | 4,5 | 4,9 |
| $\Delta_{C_2^0}$  | 1,0  | 1,0 | 0,9 | 0,5 | 0,1 | 0    | 0,2                                  | 0,2  | 0,2  | 0,1  | 0   | 0   |
| $\Delta_{\mu_1}$  | 0,1  | 0,4 | 0,8 | 2,3 | 0,8 | 0,2  | 1,0                                  | 4,8  | 9,0  | 25   | 9,0 | 2,0 |
| $\Delta_{\mu_2}$  | 0,1  | 0,5 | 1,0 | 2,7 | 1,0 | 0,2  | 0,1                                  | 0,5  | 1,0  | 27   | 1,0 | 0,2 |
| $\Delta_{m_1}$  | 1,4  | 1,3 | 1,3 | 0,7 | 0,1 | 0,03 | 21,7                                 | 20,7 | 19,8 | 10,9 | 2,2 | 0,4 |
| $\Delta_{m_2}$  | 0  | 0,1 | 0,2 | 0,8 | 1,4 | 1,5  | 0                                    | 0,1  | 0,2  | 0,8  | 1,4 | 1,5 |
| $S_{\theta}$  | 1,0  | 1,0 | 1,2 | 2,6 | 2,8 | 2,9  | 12,5                                 | 12,3 | 12,6 | 16,0 | 6,0 | 3,2 |

В табл. 3 приведены значения  $S_{\theta}$  для смесей O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> с концентрацией  $C^0 = 10\%$ , приготовляемых при различном давлении в баллонах разной вместимости.

Таблица 3

| Вмести-<br>мость бал-<br>лона,<br>дм <sup>3</sup> | $S_{\theta}$ 10 <sup>3</sup> %  |     |     |   |      |      |
|---|---|-----|-----|---|------|------|
|   | Смесь O <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> (C <sup>0</sup> =10%)<br>при давлении, МПа |     |     | Смесь H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> (C <sup>0</sup> =10%)<br>при давлении, МПа |      |      |
|   | 10  | 8   | 5   | 10  | 8    | 5    |
| 6   | 1,2   | 1,3 | 1,8 | 12,6  | 15,3 | 23,5 |
| 4   | 1,4   | 1,7 | 2,5 | 17,9  | 22,1 | 34,4 |
| 2   | 2,5   | 3,0 | 4,6 | 34,7  | 43,2 | 68,8 |

Граница неисключенной систематической погрешности может быть вычислена по формуле

$$\theta = h \sqrt{3S_{\theta}^2} \quad (5)$$

где  $h$  — коэффициент, характеризующий выбранную доверительную вероятность  $\alpha$ . При  $\alpha = 0,99$  и  $h = 1,4$  [4] наибольшее значение  $\theta$  для смесей из табл. 2 соответствует концентрации кислорода 98% ( $\theta = 0,007$ ) и концентрации водорода 50% ( $\theta = 0,039$ ).

Случайная погрешность аттестации газовой смеси возникает из-за неучитываемых колебаний внешних условий, изменений параметров газов весов или баллонов, а также ошибок в выполнении отдельных операций. Экспери-

ментальная оценка случайной погрешности может быть основана на предположении о том, что для смесей с близкими значениями концентраций определяемого компонента рассеивания действительных значений  $C^0$  около расчетного характеризуется одним и тем же нормальным распределением с дисперсией  $S_c^2$ . В этом случае оценка может быть найдена статистической обработкой результатов измерений значений выходного сигнала высокочувствительного газоанализатора, получаемых при пропускании через него серии смесей. Методика эксперимента в общем случае сводилась к следующему:

1. Приготавливали и аттестовывали серию смесей с незначительно отличающимися значениями мольной концентрации ( $C_1 \dots C_j \dots C_l$ ). Все смеси готовились из одних и тех же проб чистых газов, в одинаковых баллонах, под одинаковым давлением  $P_{см}$ .

2. Каждую смесь пропускали через газоанализатор  $n$  раз, фиксируя значения выходного сигнала ( $U_{j1} \dots U_{jn}$ ). Условия и процедуры измерений оставались неизменными.

3. Вычисляя средние арифметические значения выходных сигналов для каждой смеси ( $\bar{U}_1 \dots \bar{U}_j \dots \bar{U}_l$ ) и оценки дисперсии среднего арифметического

$$S_U^2 = \frac{\sum_{j=1}^l \sum_{i=1}^n (U_{ji} - \bar{U}_j)^2}{l(n-1)n}. \quad (\text{Все измерения предполагались равноточными}).$$

4. Рассчитывали по методу наименьших квадратов с помощью ЭВМ коэффициенты уравнения зависимости  $C=f(\bar{U})$ , заданной в виде многочлена  $C = a_0 + a_1 \bar{U} + \dots + a_m \bar{U}^m$ . Расчет проводили последовательно для возрастающих степеней многочлена, вычисляя в каждом случае: для значения коэффициентов ( $a_0 \dots a_m$ ); оценку дисперсии  $S_m^2 = \frac{\sum_{j=1}^l [C_j - f(\bar{U}_j)]^2}{l-m-1}$  и среднюю чувствительность газоанализатора  $K_m = \frac{\bar{U}_{j \max} - \bar{U}_{j \min}}{f(\bar{U}_{j \max}) - f(\bar{U}_{j \min})}$  (где  $\bar{U}_{j \max}$  и  $\bar{U}_{j \min}$  — соответственно максимальное и минимальное измеренное значение  $\bar{U}_j$ ).

Вычисления прекращали при выполнении неравенства

$$S_{m-1}^2 - S_m^2 < \frac{S_U^2}{K_m^2}. \quad (6)$$

5. Рассчитывали значение  $S_c^2$  по формуле

$$S_c^2 = S_m^2 - \frac{S_U^2}{K_m^2}. \quad (7)$$

и значение среднего квадратического отклонения ( $S_c$ ) по формуле

$$S_c = \sqrt{S_c^2}. \quad (8)$$

В табл. 4 представлены результаты экспериментов для двух серий смесей  $A_2-N_2$ . Все смеси приготавливались в баллонах вместимостью 2 дм<sup>3</sup> под давлением  $5 \pm 0.5$  МПа. В качестве газоанализатора использовался термокондуктометрический преобразователь типа ДТ [5]. Выходной сигнал преобразователя измерялся потенциометром типа Р-345 класса 0,001.

Таблица 4

| Заданные<br>и расчетные<br>величины  | I серия смеси                    | II серия смеси                   |
|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                                      | Диапазон молярной концентрации   |                                  |
|                                      | 80-92%                           | 80-83%                           |
| $t$                                  | 9                                | 10                               |
| $S_{\bar{D}}$ , мВ                   | + 0,059 при $n = 4$              | $\pm 0,048$ при $n = 4$          |
| $S_{m'}^2$ , % <sup>2</sup>          | $2,89 \cdot 10^{-4}$ при $m = 3$ | $1,41 \cdot 10^{-4}$ при $m = 3$ |
| $K$ , мВ/%                           | 7,93                             | 8,04                             |
| $S_{\bar{D}}^2/K^2$ , % <sup>2</sup> | $0,55 \cdot 10^{-4}$             | $0,36 \cdot 10^{-4}$             |
| $S_{C'}^2$ , % <sup>2</sup>          | $2,39 \cdot 10^{-1}$             | $1,05 \cdot 10^{-1}$             |
| $S_{C'}$ , %                         | $\pm 0,015$                      | $\pm 0,010$                      |

Сравнение данных табл. 2, 3, 4 показывает, что случайная погрешность может вносить существенный вклад в общую погрешность аттестации, а в ряде случаев и определять значение общей погрешности. Последняя может быть найдена по приближенной формуле:

$$\Delta C^0 = \sqrt{\theta^2 + r_q^2 S_{C'}^2} \quad (9)$$

где  $r_q$  —  $q$ -процентная квантиль нормального распределения.

Ниже приведен пример обработки результатов наблюдений (для бинарной смеси).

Задаю:

|  |                   |
|--|-------------------|
| Компонентный состав смеси . . . . .            | Ar—N <sub>2</sub> |
| Молярная концентрация аргона в смеси           |                   |
| $C^0$ , % . . . . .                            | 20,0 $\pm$ 1,0    |
| Давление смеси, МПа . . . . .                  | 10,0 $\pm$ 0,5    |
| Вместимость баллона, дм <sup>3</sup> . . . . . | 6                 |

Исходные данные приведены в табл. 5.

Таблица 5

| Смешиваемые газы | $C_{i'}^0$ , % | $\theta_{C_{i'}}^0$ , % | $\nu_{i'}$ , г/моль | $\theta_{\nu_{i'}}$ , г/моль |
|------------------|----------------|-------------------------|---------------------|------------------------------|
| Аргон            | 99,992         | $\pm 0,005$             | 39,948              | $\pm 0,005$                  |
| Азот             | 0,0033         | $\pm 0,0006$            | 28,013              | $\pm 0,003$                  |

Результаты взвешивания приведены в табл. 6.

Таблица 6

| $\rho \times 10^3$ , г/см <sup>3</sup> | $d$ , г/см <sup>3</sup> | $S$ , мг/дм <sup>3</sup> | $L$ , дел | $L_{H'}$ , $L_{K'}$ , дел | $q_{C'}$ , г | $q_{X'}$ , г |
|--|-------------------------|--------------------------|-----------|---------------------------|--------------|--------------|
| 1,206                                  | —                       | 2,3                      | 101,6     | 101,6                     | —            | —            |
|  |                         |                          | 102,4     |                           |              |              |
|  |                         |                          | 100,8     |                           |              |              |
| 1,206                                  | 8,0                     | —                        | 104,3     | 105,0                     | 209,011      | —            |
|  |                         |                          | 104,6     |                           |              |              |
|  |                         |                          | 106,0     |                           |              |              |
|  |                         |                          | 106,2     |                           |              |              |
| 1,206                                  | 8,0                     | —                        | 108,1     | 107,2                     | 610,253      | 7,007        |
|  |                         |                          | 107,4     |                           |              |              |

Результаты вычисления  $C^0$  сведены в табл. 7.

Таблица 7

| Смешиваемые газы | $m_i, \text{г}$ | $m_i^{1/2}, \text{г}$ | $\frac{m_i}{V_i} C_i^0$<br>моль-% | $C^0, \%$ |
|------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------|
| Аргон            | 208,971         | 5,2311                | 523,07                            | 19,548    |
| Азот             | 603,150         | 21,531                | 0,07                              |           |

Результаты расчета погрешности аттестации даны в табл. 8.

Таблица 8

| Смешиваемые газы | $\Delta C_0 \cdot 10^3, \%$ | $\Delta \rho_i \cdot 10^3, \%$ | $\Delta m_i \cdot 10^3, \%$ | $\alpha$ | $\Delta$ | $\delta \cdot 10^3, \%$ | $S_C \cdot 10^3, \%$ | $r_q$ | $\Delta C^0, \%$ |
|------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|----------|----------|-------------------------|----------------------|-------|------------------|
| Аргон            | 1,0                         | 2,0                            | 0,09                        | 0,99     | 1,4      | 3,9                     | 10                   | 2,58  | 0,026            |
| Азот             | 0,5                         | 1,7                            | 0,03                        |          |          |                         |                      |       |                  |

Результат аттестации:  $C^0 = 19,548 \pm 0,026, (0,99)$ .

Для повышения точности аттестации исходных образцов газовых смесей весовым методом необходимы дальнейшие исследования в следующих направлениях:

- 1) разработка и совершенствование методик оценки случайной погрешности для смесей различного состава с применением высокочувствительных газоанализаторов;
- 2) совершенствование выполнения операций с целью уменьшения случайной погрешности;
- 3) разработка способа поэтапного разбавления с целью уменьшения погрешности аттестации смесей, содержащих водород;
- 4) уточнение продолжительности перемешивания смесей различного состава и исследование постоянства их концентрации при хранении.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коллеров Д. К. Метрологические основы газоаналитических измерений. М.: Стандартгиз, 1967.
2. Горелик Д. О., Горинштейн Б. Я., Коллеров Д. К. Исходная аппаратура для воспроизведения единицы мольной концентрации газов. — Измерительная техника, 1975, № 6.
3. Бегунов А. А., Богуславский С. Л., Шейнина Е. Р. Весовая установка для аттестации газовых смесей. — В кн.: Труды метрологических институтов СССР. М.: Изд-во стандартов, 1975, вып. 161(221).
4. Методы обработки результатов наблюдений при измерениях. — В кн.: Труды метрологических институтов СССР. М.—Л.: Энергия, 1972, вып. 134 (194).
5. Розинов Г. Л., Словецкая Н. Г. О возможности создания образцовой газоаналитической установки на базе серийно выпускаемых аналитических приборов. — В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Состояние и перспективы развития аналитического приборостроения до 1985 г.» (г. Тула, ноябрь 1975 г.).

Поступила в редакцию 26/IV-77 г.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ  
ИОНОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ  
МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ  
ГАЗОВ В ВОЗДУХЕ**

В связи со все возрастающим вниманием к охране окружающей среды большое значение имеет контроль загрязнения атмосферы, а также его метрологическое обеспечение. Перед ВНИИМ поставлена задача в текущем пятилетии разработать методы и средства метрологического обеспечения газоаналитических приборов контроля загрязнений атмосферы. Пока такими измерениями охвачены основные неорганические загрязнители — химически активные (агрессивные) газы:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_3$  и  $\text{NO}_2$ . Предельно допустимые концентрации (ПДК) этих газов в атмосферном воздухе населенных мест и воздухе рабочей зоны, согласно перечню, утвержденному заместителем главного санитарного врача СССР [1], составляют от десятых до тысячных долей  $\text{mg}/\text{m}^3$ , что требует измерения концентрации этих газов в области от  $10^{-4}$  до  $10^{-7}\%$  об., т. е. весьма чувствительными методами.

Настоящая работа посвящена выбору метода, который может быть использован для создания образцовых средств высшей точности с целью метрологического обеспечения приборов, созданных в СССР в последние годы для контроля за загрязнением атмосферы.

Для анализа содержания в атмосферном воздухе  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_3$  в СССР созданы кулонометрические приборы типов ГКП-1, «Атмосфера-1» и «Атмосфера-2» [2]. Для проверки этих газоанализаторов разработаны образцовые установки, основанные также на кулонометрическом методе. Разрабатывается кулонометрический газоанализатор для определения  $\text{NO}_2$  [3]. С целью метрологического обеспечения приборов типа «Атмосфера» должны быть созданы установки высшей точности. Кроме того, с помощью этих установок должны быть метрологически обеспечены и другие газоанализаторы на указанные газы, предназначенные как для контроля атмосферы, так и для контроля воздуха производственных помещений.

При выборе метода для создания установок высшей точности исходили из следующих требований. Метод должен быть основан на простом и хорошо известном теоретическом соотношении, т. е. должен быть абсолютным. Далее, учитывая сжатые сроки разработки и внедрения (1976—1980 гг.) и необходимость охвата измерениями высшей точности пяти газов сразу, метод должен быть универсальным, т. е. применим ко многим газам. Существенными критериями являются также достаточная чувствительность, широта диапазона измеряемых концентраций, достаточная высокая точность и возможность автоматической записи результатов.

В качестве абсолютных методов анализа микроконцентраций химических активных газов могут использоваться весовой и электрохимические методы. Например, эталонные смеси микроконцентраций  $\text{NO}_2$  и  $\text{SO}_2$  с воздухом в НБС США получают с помощью диффузионных трубок, которые дают стабильный поток газа-загрязнителя в поток обтекающего трубку чистого воздуха. Однако эти трубки требуют весьма точного и постоянного термостатирования. Процедура их аттестации весовым методом является трудоемкой и очень длительной [4]. Стабильная работа трубок (стандартных образцов) гарантируется в течение 1 года.

Одним из абсолютных электрохимических методов является кулонометрический. Однако он имеет ряд существенных недостатков. Так, при определении  $\text{H}_2\text{S}$  его необходимо переводить в  $\text{SO}_2$  путем сжигания, вследствие чего погрешность измерения вдвое увеличивается. Поглощение газов растворами сопровождается двумя-четырьмя химическими реакциями и электрохимической

реакцией [2—4]. Это может приводить к потерям вещества или побочным процессам в связи с неселективностью метода. В НБС США было предложено использовать кулонометрический метод вместо весового для аттестации эталонных газовых смесей, но это предложение не было осуществлено [4].

Другим абсолютным электрохимическим методом является ионометрический. Он отвечает всем выше перечисленным требованиям и основан на простой зависимости потенциала электрода от активности (концентрации) иона в растворе по уравнению Нернста

$$E_i = E_i^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_i \quad (1)$$

где  $E_i$  — потенциал электрода, обратимого к данному иону;  $E_i^0$  — стандартный потенциал электрода ( $E_i^0 = E_i$  при  $a_i = 1$ );  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $F$  — число Фарадея;  $a_i$  — активность данного иона в растворе.

На основе ионометрического метода создан государственный первичный эталон единицы рН (рН-метрия — частный случай ионометрии) [5].

Представляется целесообразным исследовать возможность применения этого метода и для анализа химически активных газов.

Сущность метода заключается в следующем. Газ, находящийся в потоке воздуха, поглощается раствором. При этом происходит химическая реакция (не более одной) и образуются ионы в количестве, эквивалентном количеству поглощенного газа. Активность (концентрация) ионов измеряется с помощью электрода, обратимого к данному иону, в соответствии с уравнением (1). Таким образом, ионометрический метод дает возможность определять концентрацию химически активных газов на основе хорошо известного уравнения, т. е. является абсолютным. Некоторую трудность представляет переход от активности отдельного иона, которая не может быть определена термодинамически строго, к концентрации иона, однако практически такой переход вполне осуществим.

Активность отдельного иона невозможно точно определить по уравнению Нернста в силу неопределимости потенциала отдельного электрода. Возможно лишь определение средней активности ионов ( $a_{\pm}$ ). Для решения этой проблемы необходимо принять некоторые нетермодинамические условия, как и при стандартизации измерений рН. В работе [6] приведены предложения по применению условных шкал активности ионов, исходящих в случае разбавленных растворов из так называемого рН-условия — принятия величины  $Ba$  в уравнении Дебая — Гюккеля —

$$\lg \gamma_{Cl} = \frac{AVT}{1 + Ba\sqrt{T}} \quad (2)$$

равной  $1,5 \text{ м}^{-1/2} \text{ моль}^{-1/2}$  при ионной силе  $I \leq 0,1$  моля. Выбрав значение коэффициента активности иона  $Cl^-$  по рН-условию, можно определить коэффициенты активности других ионов, исходя из средних коэффициентов активности, определяемых экспериментально. Поскольку ионная сила растворов  $I$  при измерениях микроконцентраций газов невелика ( $< 0,1$  моля), можно воспользоваться этим условием и вычисленными исходя из него коэффициентами активности отдельных ионов (см. например [6]).

Таким образом, стандартизация значений коэффициентов активности отдельных ионов позволяет использовать ионометрический метод как абсолютный.

Универсальность ионометрического метода заключается в возможности использования большого круга электродов, обратимых к тому или другому иону, и ограничивается, по существу, способностью газа выделять в растворе ионы, а также возможностью создания электродов для их определения. Из вредных веществ, указанных в перечне ПДК в воздухе, примерно 20% могут быть охвачены этим методом измерения. Микроконцентрации всех пяти названных газов-загрязнителей уже в настоящее время могут измеряться с помощью ионометрического метода, т. е. к преимуществам метода следует от-

нести универсальность, ценность которой заключается в единообразии подхода к измерениям и унификации аппаратуры для измерения содержания в воздухе всех пяти газов.

Диапазон концентраций, измеряемых при контроле загрязнений атмосферного воздуха и воздуха производственных помещений, составляет  $\sim 2-4$  порядка. Ионметрический метод позволяет определить концентрацию ионов в пределах приблизительно от нескольких молей на 1 литр раствора до  $10^{-5}$  моль/л и ниже [7], но в основном измерения проводят в диапазоне от 1 до  $10^{-3}$  моль/л [6]. Для того, чтобы измерять концентрации газоздушных смесей в указанном диапазоне концентраций растворов, нужно варьировать пропускаемые через раствор количества этих смесей. Следовательно, ионметрический метод характеризуется весьма широким диапазоном измеряемых концентраций и достаточной чувствительностью.

По литературным данным, точность ионметрического метода оценивается значениями погрешности от 0,1 (и выше) до 1-2% [6, 8] при измерениях в лабораторных условиях. В соответствии с уравнением Нернста, погрешность измерений э. д. с. электродной системы в 1 мВ дает погрешность в значениях концентрации для однозарядных ионов 4%, погрешность в 0,1 мВ — 0,4%. Основная приведенная погрешность, например, приборов типа «Атмосфера» составляет 20-50%, погрешность образцовых установок для их поверки — от 8 до 15%, следовательно, погрешность установок высшей точности должна быть не ниже 3-5%. Сопоставление этих цифр с приведенными выше показывает, что предлагаемый метод может обеспечить необходимый уровень точности измерений. (Погрешность измерения расхода или объема воздуха можно считать равной 1%).

При необходимости запись результатов измерений может быть легко автоматизирована, так как измеряемая величина — э. д. с. может регистрироваться самописцем и т. п.

В последние годы ионметрический метод получил широкое применение при анализе растворов.

Имеется ряд зарубежных работ по применению ионметрического метода для анализа газов и атмосферного воздуха [9]. Так, например в [7] описаны газочувствительные электроды для измерения содержания растворенных газов  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $NH_3$ ,  $HCN$ ,  $HF$  и др. В них используются иончувствительные (ионоselectивные) электроды, которые помещаются во внутренний электролит. Последний отделен от исследуемого раствора, содержащего растворенный газ, газопроницаемой мембраной (например, воздушным промежуточком, полиэтиленом и т. п.). Газ диффундирует из исследуемого внешнего раствора во внутренний. Такие газы, как  $SO_2$  и  $NO_2$ , образуют ионы  $H^+$ , которые определяются обычным стеклянным электродом, газы  $H_2S$  и  $Cl_2$  образуют ионы  $S^{2-}$  и  $Cl^-$  и определяются с помощью электродов, обратных к этим ионам. Нижний предел определения концентрации этих газов составляет приблизительно  $10^{-6}$ ,  $5 \cdot 10^{-7}$ ,  $10^{-8}$ ,  $5 \cdot 10^{-8}$  моль/л соответственно.

Газочувствительный электрод на  $SO_2$  со стеклянным электродом и воздушным промежуточком в качестве газопроницаемой мембраны описан также в [10]. Линейная зависимость между э. д. с. и логарифмом концентрации  $SO_2$  в растворе получена в диапазоне от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Указывается, что имеются такого же типа электроды из  $NH_3$ , а также на  $NO_2$  для области от  $5 \cdot 10^{-7}$  до  $10^{-2}$  моль/л.

Если в работах [7, 10] описаны методы определения растворенных газов, то в [8] дан пример применения ионметрического метода непосредственно для измерения концентрации газа  $[SO_2]$  в воздухе. Воздух, содержащий  $SO_2$ , пропускается через раствор йода; в результате реакции  $SO_2$  с  $I_2$  образуются ионы  $I^-$ , концентрация которых измеряется с помощью иодидного электрода, обратного к этим ионам. Точность измерений составляет  $\pm 2\%$  и зависит от точности измерений э. д. с. и скоростей потоков воздуха и раствора.

В [6] описана схема непрерывного анализа газа с использованием ионоselectивного электрода, которая может быть применена для определения содержания в газах  $H_2S$ ,  $HCN$  и  $HF$ . В обзоре работ НБС США [4] среди других методов аттестации эталонных газовых смесей указан также метод атте-

станции с помощью ионоселективных электродов для газов HCN и HF. Из всех конструкций ионоселективных электродов обычно используется следующая: ионочувствительная мембрана разделяет два раствора — внутренний и внешний (исследуемый). Для электрического контакта во внутренний раствор помещен вспомогательный электрод, обратимый к ионам внутреннего раствора, активность которых постоянна, вследствие чего постоянен и потенциал. На внутренней и внешней поверхности мембраны возникает разность потенциалов, зависящая от разности активностей ионов во внешнем и внутреннем растворах. Теория возникновения мембранного потенциала изложена в [6]. В основном возникновение потенциала объясняется проницаемостью мембран либо только для катионов (катионочувствительные), либо только для анионов (анионочувствительные).

Основное преимущество мембранных, например, галогенидных электродов перед обычными электродами 2-го рода заключается в их большей устойчивости к таким окислителям, как например, перманганат калия. По всем другим параметрам электроды почти одинаковы. Воспроизводимость потенциала выше у электродов 2-го рода.

Для измерения э. д. с. необходим электрод сравнения, например, хлорсеребряный в растворе KCl, помещаемый во внешний раствор. Исследуемую электродную систему можно отградуировать по растворам известной активности (концентрации).

Подчинение электродов неристовской зависимости определяется соответствием тангенса угла наклона градуировочной кривой теоретическому значению. Другой существенной характеристикой ионоселективных электродов является диапазон, в котором электродная функция линейна.

Так как описываемый метод предложен для измерения концентрации, а не активности, следует принять во внимание известный способ измерения концентрации. Зависимость между активностью  $a_i$  и концентрацией  $C_i$  определяется простым выражением

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (3)$$

где  $\gamma_i$  — коэффициент активности данного иона, который является функцией полной силы раствора  $I$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2 \quad (4)$$

Добавляя к растворам инертный электролит в сравнительно большой концентрации, тем самым можно исключить влияние ионной силы самого исследуемого раствора [6].

На основании изложенного можно заключить, что ионометрический метод позволит измерять микроконцентрации ряда газов-загрязнителей атмосферы и рабочей зоны с помощью унифицированной и недорогой аппаратуры в широком диапазоне концентраций и с достаточно высокой точностью. Это позволит в короткий срок создать основу для метрологического обеспечения контроля за загрязнением атмосферы на уровне средств высшей точности. Параллельно с этим должна вестись разработка диффузионных дозирующих трубок для получения стабильных потоков микроконцентраций газов-загрязнителей атмосферы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. Л.: Химия, 1975.
2. Альперин В. З., Конник Э. И., Кузьмин А. А. Современные электрохимические методы и аппаратура для анализа газов в жидкостях и газовых смесях. М.: Химия, 1975.

3. Альперин В. З., Яковлев А. Н. Электрохимические газоанализаторы для контроля атмосферы. — В кн.: Тезисы докладов конференции «Состояние и перспективы развития аналитического приборостроения до 1985 г.» (г. Тула, ноябрь 1975), М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1975.
4. Получение и аттестация газовых смесей для контроля загрязнения окружающей среды в США и Японии. — Метрология за рубежом, 1976, № 9.
5. Горина М. Ю., Коллеров Д. К., Пискунова Л. П. Государственный первичный эталон единицы рН. — Измерительная техника, 1975, № 3.
6. Ионоселективные электроды. Под ред. Р. Дарста. М.: Мир, 1972.
7. Ross I. W., Riseman I. H., Krueger I. A. Potentiometric Gas Sensitive Electrodes. — Pure and Applied Chemistry, 1973, № 4.
8. Цуцуй Сэйдзи, Кэйрё Канри. Проведение измерений и поддержание точности газоанализатора для SO<sub>2</sub> с применением водо-ионного электрода. (КИТ, № 40, 1974, М.: ВИНТИ, экспрессинформация).
9. Buck R. P. Ion Selective Electrodes. — Analytical Chemistry, 1976, № 5.
10. Meier R. Gasempfindliche Electrode für Schwefeldioxid. — Chem Rdsch., 1974, № 41.

Поступила в редакцию 28/IV-77 г.

УДК 543.42.089.6

Л. А. КОНОПЕЛКО  
ВНИИМ

#### МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СРЕДСТВ ПОВЕРКИ СПЕКТРАЛЬНЫХ АНАЛИЗАТОРОВ

Точность и надежность измерений состава газов и жидкостей во многом зависят от качества применяемых приборов и эффективности их эксплуатации. В то же время низкая эффективность использования анализаторов обусловлена низкой эффективностью методов и средств контроля правильности и корректировки показаний в условиях эксплуатации, а также нестабильностью и несовершенством самих приборов.

Низкая эффективность методов и средств поверки приводит, в конечном счете, к резкому возрастанию количества непроизводительных лабораторно-химических методов анализа.

Особое место среди газоаналитических приборов (газоанализаторов) занимают оптико-акустические газоанализаторы [1]. Основными областями их применения являются: контроль технологических процессов, контроль за соблюдением норм техники безопасности, диагностика заболеваний людей, контроль токсичных и агрессивных газов от автотранспорта и промышленных предприятий в атмосфере, а также в производственных помещениях, аттестация поверочных газовых смесей.

Поверка газоанализаторов в условиях эксплуатации проводится в основном с помощью аттестованных генераторов поверочных газовых смесей.

В случае стабильных газов в качестве генераторов используют стальные баллоны, а в случае химически активных газов и паров — динамические генераторы.

К недостаткам существующих методов и средств периодической поверки газоанализаторов можно отнести следующие: возможность проведения поверки только специалистами, знакомыми с правилами работы с сосудами высокого давления, агрессивными и токсичными газами; токсичность средств поверки; большой вес и габариты средств поверки; необходимость на большое время прерывать процесс измерения и контроля для осуществления поверки; трудоемкость и низкая производительность поверки; трудность автоматизации процесса поверки.

Особенно большие трудности возникают при поверке оптико-акустических газоанализаторов для медицинских целей, для контроля окиси углерода в автомобильных газах, для контроля окиси углерода в шахтах и станциях наблюдения за загрязнениями атмосферы, для контроля паров агрессивных органических жидкостей в выбросах промышленных предприятий, для аттестации поверочных газовых смесей.

В связи с этим возникает необходимость разработки таких методов и средств поверки, которые позволили бы резко уменьшить объем и количество поверочных газовых смесей.

Обзор литературных и патентных источников дает возможность выделить следующие пути совершенствования методов и средств поверки газоанализаторов.

1. Автоматизация подключения, отключения и измерения концентрации определяемого компонента в поверочных газовых смесях.

Применение электроклапанов, регуляторов расхода и давления позволяет создать системы, в которых в определенной последовательности подается нулевой газ, а затем поверочные газовые смеси. Однако такие системы сложны и еще не нашли широкого применения.

2. Изменение параметров поверочной газовой смеси с целью имитации изменения концентрации определяемого компонента. Например, изменяя давление газовой смеси в кювете оптико-акустического газоанализатора, можно изменить его показания по шкале вторичного прибора. Применение этого метода в некоторых случаях позволяет использовать для поверки одну газовую смесь.

3. Применение генераторов с изменяющейся во времени концентрацией.

4. Применение поэлементных методов поверки.

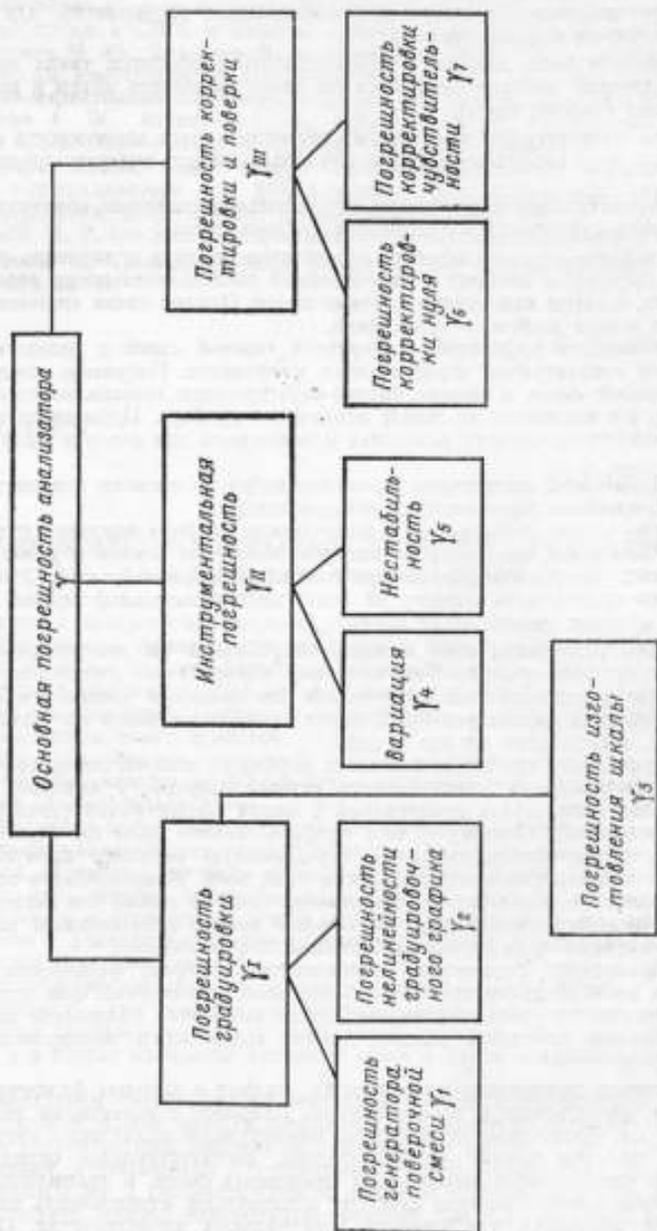
В этом случае информацию о погрешности прибора получают путем определения изменения выходных параметров отдельных блоков и узлов прибора (первичных, промежуточных измерительных преобразователей). Эти методы позволяют производить поверку на чисто инструментальной основе, без применения газовых смесей.

Однако реализация этих методов потребовала бы значительных затрат на новые средства поверки. Так, например, поэлементная поверка оптико-акустического газоанализатора потребовала бы создания сложной аппаратуры для определения параметров ОАП, блока модулятора, блока излучателей, блока кювет, электронных блоков и т. д.

5. Применение приборов, имеющих наряду со шкалой концентрации шкалу свойств, например, спектрального газоанализатора, у которого имеются шкала длин волн, шкала пропусканий и шкала концентраций (дисперсионный спектрофотометр). Поверку такого прибора можно было бы осуществлять с помощью меры, воспроизводящей определенную величину пропускания, и реперных веществ для контроля шкалы длин волн. Использование таких приборов полностью исключило бы применение газовых смесей для периодической поверки (в эксплуатации). Однако большей частью использование таких приборов невыгодно из-за их высокой стоимости и сложности.

6. Применение физических эквивалентов (реперов) физических или химических свойств анализируемой газовой смеси. Например, для поверки оптико-акустических газоанализаторов можно применять физические эквиваленты оптической плотности газовой смеси, содержащей определяемый компонент.

Возможно применение газообразных, жидких и твердых физических эквивалентов, селективных и неселективных. Наиболее перспективны неселективные твердые физические эквиваленты, имитирующие ослабление потока излучения в рабочем канале газоанализатора, соответствующее определенному значению концентрации измеряемого компонента смеси. К преимуществам таких реперов следует отнести простоту конструкции, стабильность их как ослабителей излучения, стабильность спектральных характеристик. Описываемые ниже исследования были проведены с целью разработки метода поверки газоанализаторов с применением неселективных реперов.



Структурная схема основной погрешности

В общем виде схема составляющих погрешности, определяющих предельно допустимое значение основной погрешности (класс точности)  $\gamma_{\Sigma}$  представлена на рисунке.

Как известно, необходимость периодической поверки газоанализатора вызывается изменением величины  $\gamma$  во времени. В соответствии с [3], основную погрешность можно представить как математическую модель нестационарной случайной функции в некоторый момент времени. Выясним, какие составляющие погрешности  $\gamma$  изменяются во времени.

Погрешность генератора поверочной газовой смеси в общем случае определяется: погрешностью приготовления  $\gamma_{1.1}$ , погрешностью аттестации  $\gamma_{1.2}$ , стабильностью состава во времени  $\gamma_{1.3}$  и его воспроизводимостью  $\gamma_{1.4}$ .

При использовании в качестве генератора баллона высокого давления погрешность приготовления смеси не имеет существенного значения. Погрешность аттестации также не зависит от свойств рабочего прибора, а определяется только характеристиками средства аттестации. Стабильность состава смеси во времени определяется взаимодействием газовой смеси со стенками баллона и газопроводящей арматуры. Изменение состава вызовет погрешность  $\gamma_{1.3}$ , которая, в свою очередь, приведет к изменению погрешности  $\gamma_{III}$ . Однако при правильном использовании баллона со смесью погрешность  $\gamma_{1.3}$  может быть полностью исключена.

Погрешность  $\gamma_{1.4}$  для генератора этого типа обычно чрезвычайно мала и ею можно пренебречь.

Погрешность нелинейности шкалы  $\gamma_2$  в общем случае определяется: нелинейностью электронных блоков  $\gamma_{2.1}$ , нелинейностью блока кювет  $\gamma_{2.2}$ , погрешностью ОАП  $\gamma_{2.3}$  и погрешностью вторичного прибора  $\gamma_{2.4}$ .

При правильном конструировании прибора погрешности  $\gamma_{2.1}$  и  $\gamma_{2.4}$  малы и постоянны во времени [1, 4]. Изменение длины кюветы во времени также незначительно, поэтому  $\gamma_{2.2}$  можно не учитывать. Изменение  $\gamma_{2.3}$  во времени рассмотрим ниже.

Повседневная практика эксплуатации газоанализаторов позволяет принять вариацию показаний  $\gamma_4$  в первом приближении неизменной.

Погрешность  $\gamma_5$  определяется нестабильностью нулевых показаний и нестабильностью чувствительности и является основной причиной изменения  $\gamma$  во времени.

Погрешность  $\gamma_{III}$  при использовании генераторов поверочных газовых смесей представляет собой случайную величину и не изменяется во времени.

Таким образом, зависимость  $\gamma$  от времени определяется в основном величинами  $\gamma_{2.3}(t)$  и  $\gamma_5(t)$ . Учитывая, что дрейф нуля легко устранить без применения специально аттестованных смесей, будем под  $\gamma_5$  понимать изменение чувствительности прибора. Неселективным репером служит устройство, ослабляющее поток радиации в рабочем канале оптико-акустического газоанализатора в соответствии с заданной концентрацией определяемого компонента анализируемой смеси. При этом ослабление происходит равномерно для любого спектрального интервала изучения.

Неселективным репером может быть металлическая заслонка, вводимая в поток излучения (приборы типа СО-тестер и ГУМ-2), дополнительное сопротивление, включаемое в цепь излучателя (приборы типа ГМК, ГИП-10МБ), металлическая решетка и т. д.

Нетрудно видеть, что применение неселективного репера для контроля за работой прибора не вызывает серьезных затруднений, однако такой контроль позволит выявлять только отказы типа «поломка». Для обнаружения метрологических отказов, вызываемых изменением  $\gamma_{2.3}(t)$  и  $\gamma_5(t)$  необходимо, чтобы поверки прибора по смесям и с помощью репера были физически и метрологически тождественны и взаимозаменяемы.

Рассмотрим, какими параметрами должен характеризоваться неселективный репер (как, впрочем, и любой физический эквивалент-имитатор), чтобы его можно было использовать для поверки оптико-акустических газоанализаторов. Анализ показывает, что рассмотренным выше характеристикам поверочной газовой смеси должны соответствовать такие же характеристики ре-

пера: погрешность изготовления  $\gamma_{p1.1}$ ; погрешность аттестации  $\gamma_{p1.2}$ ; стабильность как ослабителя потока  $\gamma_{p1.3}$ ; воспроизводимость  $\gamma_{p1.4}$ .

Для оценки неэквивалентности неселективного репера поверочной газовой смеси введем новую величину — коэффициент неэквивалентности репера  $K_{н.экв}$ . Он характеризует отличие оптических, спектральных и физико-химических свойств газовой смеси и репера. Введение коэффициента неэквивалентности потребовало дополнения вышеприведенных характеристик еще двумя — это стабильность коэффициента неэквивалентности во времени  $K_{н.экв}(t)$  и стабильность от прибора к прибору  $K_{н.экв}(P)$ .

Анализ всех характеристик репера показывает, что от времени существенно зависят только  $\gamma_{p1.3}$  и  $K_{н.экв}(t)$ . При этом, в отличие от проверки прибора по смесям, при проверке по реперу изменение  $\gamma_{p1.3}$  и  $K_{н.экв}(t)$  вызывает изменение  $\gamma_{III}$  во времени (см. рисунок). Таким образом, в общем случае основная погрешность  $\gamma$  оптико-акустического газоанализатора, например, типа СО-тестера изменяется во времени из-за изменения следующих характеристик:

$$\gamma \rightarrow \begin{cases} \gamma_I(t) \rightarrow \gamma_{2.2}(t) \rightarrow \gamma_{2.3}(t) \\ \gamma_{II}(t) \rightarrow \gamma_5(t) \\ \gamma_{III}(t) \rightarrow \begin{cases} \gamma_{p1.3}(t) \\ K_{н.экв}(t) \end{cases} \end{cases}$$

В нашем случае, когда в качестве репера использовалась металлическая заслонка,  $\gamma_{p1.3}$  практически отсутствует. Погрешность изготовления репера не имеет существенного влияния на основную погрешность прибора, тем более, что конструкция реперного блока позволяет плавно регулировать степень диафрагмирования потока. Воспроизводимость репера должна быть не больше сходимости показаний газоанализатора на газовой смеси, причем конструкция реперного блока должна обеспечивать неизменность воспроизводимости во времени.

Репер представляет собой астроный блок, конструктивно неразрывно связанный с прибором. Аттестация его производится индивидуально для каждого экземпляра прибора. При применении газовых смесей погрешности проверки и корректировки прибора определяются погрешностями аттестации газовой смеси и вариаций показаний прибора.

Рассмотрим случай, когда периодическую проверку газоанализатора проводят по реперному баллону с газовой смесью с концентрацией  $C_1$ . При этом показания прибора в момент проверки должны сравниваться не с паспортным значением концентрации (полученной при аттестации на образцовом средстве), а с первоначальным показанием прибора на газовой смеси с  $C_1$ . Нетрудно убедиться, что  $C_1$  получено с погрешностью, вызываемой только вариацией показаний прибора  $P_c$ . Путем усреднения показаний легко можно уменьшить погрешность более чем в пять раз по сравнению с классом точности газоанализатора. Таким образом, при применении для периодической проверки реперного баллона с газовой смесью добавляется еще одна погрешность — от аттестации баллона. Однако, так как эта погрешность носит случайный характер и имеет малое значение, она не вызывает изменения класса прибора.

В случае замены реперного баллона с газовой смесью репером погрешность его аттестации на данном приборе будет также в несколько раз меньше вариаций.

В газоанализаторе репер используется как средство корректировки показаний. Однако прежде чем корректировать, оператор производит проверку прибора и только при необходимости затем осуществляет корректировку. В соответствии с ГОСТ 13320-69, погрешность от нестабильности не должна превышать половины величины класса точности прибора. Пусть скорость изменения  $K_{н.экв}(t)$  неизмеримо меньше, чем скорость изменения показаний прибора вследствие нестабильности. Тогда допустимое изменение  $K_{н.экв}(t)$  должно составлять не более половины величин класса точности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горелик Д. О., Сахаров Б. Б. Оптико-акустический эффект в физико-химических измерениях. М.: Изд-во стандартов, 1969.
2. Заец Е. А. Статические погрешности промышленных хроматографов. — Измерительная техника, 1976, № 9.

Поступила в редакцию 28/IV-77 г.

УДК 543.42.089.6

**Л. А. КОНОПЕЛКО**  
ВНИИМ

### ЭКВИВАЛЕНТНО-ПОЭЛЕМЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ПОВЕРКИ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Исследуем основные причины изменения  $K_{н.экв.}$  определяющего неэквивалентность неселективного репера поверочной газовой смеси во времени (см. стр. 42).

Для измерительной схемы оптико-акустического газоанализатора, например, типа СО-тестер или ГИП-10МБ [1] связь между выходным напряжением  $U_C$  и концентрацией определяемого компонента  $C$  в газовой смеси, пропускаемой через рабочую кювету, можно описать выражением:

$$U_C = IK_{эк.1} \left[ \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda_1 C_n) d\lambda - \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda_n C_n) T(\lambda_1 C) d\lambda \right], \quad (1)$$

где  $I$  — поток радиации, независимый от длины волны в спектральном интервале  $\lambda_1$ — $\lambda_2$ ;  $K_{эк.1}$  — коэффициент преобразования электронного блока;  $S_n(\lambda_1 C_n)$  — спектральная чувствительность приемника ОАП, являющаяся функцией длины волны излучения и концентрации поглощающего компонента  $C_n$  в газовой смеси, заполняющей приемник;  $T(\lambda_1 C)$  — коэффициент пропускания газовой смеси в рабочей кювете с концентрацией анализируемого компонента  $C$  для излучения с длиной волны  $\lambda_1$ , и коэффициентом поглощения;  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — пределы интегрирования, определяемые длинноволновой и коротковолновой границами спектральной чувствительности приемника.

При пропускании через рабочую кювету поверочной смеси с концентрацией анализируемого компонента  $C=C_1$  выходное напряжение прибора будет

$$U_C = IK_{эк.1} \left[ \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda C_n) d\lambda - \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda C_{н1}) T(\lambda C_1) d\lambda \right], \quad (2)$$

где  $C_n=C_{н1}$  — начальная концентрация поглощающего компонента в газовой смеси, заполняющей приемник. При введении в рабочий канал неселективного репера (неселективной диафрагмы) получим

$$U_p = IK_{эк.1} (1 - T_p) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda C_{н1}) d\lambda, \quad (3)$$

где  $T_p$  — ослабление потока неселективным ослабителем. При первоначальной юстировке прибора площадь неселективного ослабителя, вводимого в поток, подбирается таким образом, чтобы сигналы от поверочной газовой смеси, имеющей концентрацию анализируемого компонента  $C_1$ , и неселективного ос-

лабителя при тех же значениях  $I$  и  $K_{0,1}$  были равны. Отсюда, приравнявая (2) и (3), получим

$$1 - T_p = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda_1 C_n) d\lambda - \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda S_n) T(\lambda C_1) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda_1 C_{n1}) d\lambda},$$

откуда

$$T_p = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda_1 C_{n1}) T(\lambda C_1) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda C_{n1}) d\lambda} \quad (4)$$

В результате естественного старения в приемнике могут появиться микротрещины, через которые будет происходить диффузионный газообмен смеси приемника и атмосферы, так называемое натекание. Конструкция и технология изготовления приемников не гарантируют абсолютную герметичность приемника в течение всего срока службы анализатора. Кроме того, изменение концентрации может происходить вследствие взаимодействия газовой смеси со стенками камер, а также вследствие растворения и диффузии через кристаллы, металл и места склейки и пайки.

Пусть концентрация поглощающего компонента в смеси, заполняющей приемник, стала  $C_{n2}$ , спектральная чувствительность при этом изменилась и составила  $S(\lambda_1 C_{n2})$ . Известно, что для многих газов полосы поглощения характеризуются центральной частью и крыльями, причем для небольших эквивалентных толщин (до 30% об. мм) поглощение радиации происходит в основном за счет центральной части, в больших же слоях за счет крыльев. В существующих схемах эквивалентная толщина слоя газа в рабочей кювете во много раз меньше эквивалентной толщины слоя газа в камере ОАП. В связи с этим эффект поглощения радиации анализируемым газом в рабочей камере ОАП определяется как бы полосой поглощения, имеющей большую ширину, чем полосы поглощения газа в кювете. Изменение концентрации поглощающего компонента в смеси, заполняющей ОАП, до  $C_{n2}$  изменит величину поглощения, обусловленную крыльями полосы поглощения. Это приведет к изменению длинноволновой и коротковолновой границ спектральной чувствительности приемника. Тогда выходное напряжение прибора при пропускании поверочной смеси через рабочую кювету будет определяться выражением

$$U_{C1} = IK_{эл.1} \left[ \int_{\lambda_1 - \Delta\lambda_1}^{\lambda_2 - \Delta\lambda_1} S_n(\lambda C_{n2}) d\lambda - \int_{\lambda_1 - \Delta\lambda_1}^{\lambda_2 - \Delta\lambda_1} S_n(\lambda_1 C_{n2}) T(\lambda_1 C_1) d\lambda \right], \quad (5)$$

где  $K_{эл.2} \neq K_{эл.1}$ .

Если вместо поверочной смеси ввести в рабочий канал неселективную диафрагму, то сигнал, поступающий на вторичный прибор, с учетом (3) и (4) будет

$$U_p' = IK_{эл.2} \left[ 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda_1 C_n) T(\lambda_1 C_1) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda_1 C_{n1}) d\lambda} \right] \frac{\int_{\lambda_1 - \Delta\lambda_1}^{\lambda_2 - \Delta\lambda_1} S_n(\lambda_1 C_{n2}) d\lambda}{\int_{\lambda_1 - \Delta\lambda_1}^{\lambda_2 - \Delta\lambda_1} S_n(\lambda_1 C_{n2}) d\lambda}. \quad (6)$$

Значение  $IK_{эл.2}$  можно получить из (5), учитывая, что

$$IK_{эл.2} = \frac{U_p}{\int_{\lambda_1 - \Delta\lambda_1}^{\lambda_2 - \Delta\lambda_1} S_n(\lambda_1 C_{n2}) d\lambda - \int_{\lambda_1 - \Delta\lambda_1}^{\lambda_2 - \Delta\lambda_1} S_n(\lambda_1 C_{n2}) T(\lambda_1 C_1) d\lambda}. \quad (7)$$

Подставив (7) в (6), получим

$$U_p' = U_p \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda_1 C_{n1}) d\lambda - \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda_1 C_{n1}) T(\lambda_1 C_1) d\lambda}{\int_{\lambda_1+\Delta\lambda_1}^{\lambda_2-\Delta\lambda_1} S_n(\lambda_1 C_{n1}) d\lambda - \int_{\lambda_1+\Delta\lambda_1}^{\lambda_2-\Delta\lambda_1} S_n(\lambda_1 C_{n2}) T(\lambda_1 C_1) d\lambda} \times \\ \times \frac{\int_{\lambda_1+\Delta\lambda_1}^{\lambda_2-\Delta\lambda_1} S_n(\lambda_1 C_{n2}) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda_1 C_{n1}) d\lambda} \quad (8)$$

Будем считать, что  $K_{н. экв} = \frac{U_p}{U_C}$ , тогда из-за изменения состава газовой смеси в ОАП  $K_{н. экв}$  изменится до  $K_{н. экв1}$ , причем  $\Delta K_{н. экв1} = \frac{U_p - U_p'}{U_{C1}}$ . Используя (8), получим

$$\Delta K_{н. экв1} = 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda_1 C_{n1}) d\lambda - \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda_1 C_{n1}) T(\lambda_1 C_{n1}) T(\lambda_1 C_1) d\lambda}{\int_{\lambda_1+\Delta\lambda_1}^{\lambda_2-\Delta\lambda_1} S_n(\lambda_1 C_{n2}) d\lambda - \int_{\lambda_1+\Delta\lambda_1}^{\lambda_2-\Delta\lambda_1} S_n(\lambda_1 C_{n1}) T(\lambda_1 C_1) d\lambda} \times \\ \times \frac{\int_{\lambda_1+\Delta\lambda_1}^{\lambda_2-\Delta\lambda_1} S_n(\lambda_1 C_{n2}) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_n(\lambda_1 C_{n1}) d\lambda} \quad (9)$$

После преобразования формула (9) примет вид

$$K_{н. экв1} = 1 - \frac{F_1}{F_2} \quad (10)$$

где  $F_1$  и  $F_2$  — отношение газового сигнала к максимальному значению сигнала, который при той же частоте модуляции может возникнуть от одного из сравниваемых потоков соответственно для концентрации  $C_{n1}$  и  $C_{n2}$  определяемого компонента в ОАП.

Пусть поглощение излучения газом в ОАП и рабочей камере следует закону квадратного корня [2], тогда

$$F = \sqrt{\frac{u}{w} + 1} - \sqrt{1 + \frac{u}{w}} \quad (11)$$

где  $u$  — произведение длины пути луча в рабочей камере на диапазон измерения прибора;  $w$  — произведение длины пути луча в лучеприветной камере оптико-акустического приемника на концентрацию определяемого компонента в единице ее объема.

Подставляя (11) в (10), получим

$$K_{н. экв1} = 1 - \frac{\sqrt{\frac{u}{w_1} + 1} - \sqrt{1 + \frac{u}{w_1}}}{\sqrt{\frac{u}{w_2} + 1} - \sqrt{1 + \frac{u}{w_2}}} \quad (12)$$

Так, для прибора ГМК-3 в диапазоне 0—0,03% об. при изменении концентрации углерода в ОАП с 10 до 5% об.  $\Delta K_{\text{н.изл}}$  будет равна 20%, что намного больше допустимой величины изменения (5%). Таким образом, использование не селективного репера возможно только при неизменном составе газовой смеси, заполняющей ОАП. При этом предполагается, что неселективным поглощением излучения кристаллом, стенками ОАП и посторонними примесями можно пренебречь. Все это приводит к необходимости разработки метода контроля неизменности состава ОАП или неизменности его спектральных характеристик, т. е. поэлементного контроля ОАП.

В результате теоретических и экспериментальных исследований был разработан ряд методов проверки спектральных анализаторов (в частности, оптико-акустических), основанных на сочетании метода физических эквивалентов и метода поэлементной проверки, т. е. на эквивалентно-поэлементном методе проверки. Наиболее интересными являются реперноакустический, реперногазовый и реперно-газо-реперный методы [3—5].

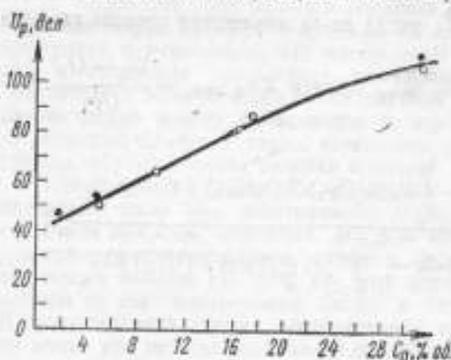


Рис. 1. Зависимость  $U_p$  от концентрации  $CO_2$ .

$x$  — в ОАП № 2 и  $y$  — в ОАП № 1. На ось ординат отложено деление шкалы прибора в мм, по оси абсцисс — концентрация окиси углерода в ОАП.

Таким образом, при корректировке коэффициента усиления так, чтобы  $U_{c1} = U_c$ , величина  $U_p$  составит

$$U_p = U_p(C_n).$$

Сравнив полученное значение  $U_p$  с паспортным, можно сделать вывод о возможности применения неселективного репера для проверки газоанализатора. Необходимо отметить, что такой контроль может также дать необходимую информацию об изменении нелинейности градуировочной характеристики [2].

Контроль состава газовой смеси ОАП с помощью репера и газового репера переменной оптической плотности заключается в следующем. К газовой полости ОАП подсоединяют газовую кювету таким образом, чтобы ее можно было вводить и выводить из рабочего канала газоанализатора. Предположим, что коэффициент усиления постоянен и чувствительность прибора меняется только из-за изменения  $C_n$  в ОАП. Тогда показания прибора на газовом репере  $U_{г.р}$  будут изменяться в зависимости от концентрации смеси в ОАП и газовом репере газоанализатора. При  $F \leq 0,2$  эта зависимость будет достаточно линейной [4].

$$U_{г.р} = f_1(C_n). \quad (14)$$

Зависимость  $U_p = f_2(C_n)$  будет существенно нелинейной из-за большой оптической плотности газовой смеси, заполняющей ОАП. Если выбрать пара-

Основным параметром, характеризующим неизменность  $K_{\text{н.изл}}$  является постоянство спектральной характеристики ОАП, связанной с составом газовой смеси. В сущности, контроль за неизменностью  $K_{\text{н.изл}}$  сводится к измерению состава газа в герметично закрытой полости.

Рассмотрим метод контроля состава газовой смеси в ОАП с помощью репера и газовой кюветы с постоянной оптической плотностью. Как показывает анализ формул (9)—(12), существует однозначная зависимость показаний прибора на неселективном репере  $U_p$  от концентрации  $C_n$  определяемого компонента в газовой смеси, заполняющей ОАП.

метры газового репера (толщину) и ОАП так, чтобы  $C_{nl} l_{r,p} \ll C_n l_{OAP}$ , то получим  $\alpha_{r,p} \gg \alpha_p$ , где  $l_{r,p}$  — толщина газового репера;  $l_{OAP}$  — двойная глубина лучеприемной камеры ОАП;  $\alpha_{r,p}$  — угол наклона зависимости  $U_{r,p} = f_1(C_n)$ ;  $\alpha_p$  — угол наклона зависимости  $U_p = f_2(C_n)$ .

Критерием изменения состава газовой смеси ОПА будет относительное изменение  $U_p$  и  $U_{r,p}$ .

В случае корректировки усиления прибора по реперу, когда  $U_p = U_{r,p}$ , об изменении состава газовой смеси в ОАП можно судить по показаниям прибора на газовом репере  $\Delta U_{r,p}$ .

Надежное значение изменения концентрации определяемого компонента в ОАП может быть получено при выполнении условия

$$\frac{\Delta U_{r,p}}{\Delta U_p} > 2, \text{ если } U_{r,p} = U_p$$

Учитывая связь  $U_{r,p}$  с  $C_n$ , с помощью этого метода можно определить момент, когда изменение нелинейности шкалы превысит допустимое значение. Кроме того, при этом методе не требуется применения баллона с газовой смесью.

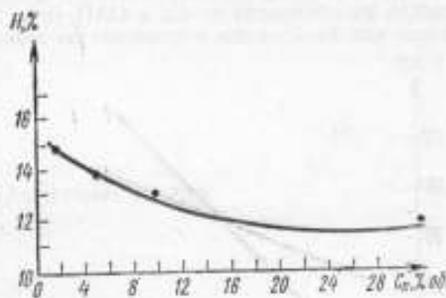
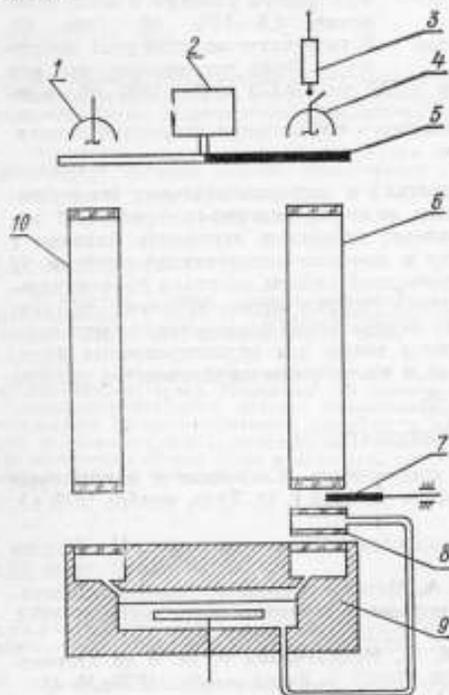


Рис. 2. Зависимость СО нелинейности от концентрации в ОАП



Для проверки основных теоретических положений были проведены эксперименты на газоанализаторах типа СО-тестер и ГМК-3.

Зависимость  $U_p(C)$  находили путем определения изменения состава газовой смеси в ОАП и корректировки шкалы прибора по газовым смесям с последующим измерением  $U_p$ . Зависимость  $U_p$  от  $C_n$  была исследована на СО-тестере для двух ОАП (№ 1 и 2) в диапазоне концентраций от 1,8 до 30% об. (рис. 1). Анализируя зависимость  $U_p$  от  $C_n$  для ОАП № 2 можно установить, что  $\Delta K_{н.э.н}$  равна 2,8% на 1% об. окиси углерода.

Таким образом, при поверке с помощью неселективного репера

Рис. 3. Принципиальная схема оптико-акустического газоанализатора:

1, 4 — излучатели; 2, 5 — обдуватели; 3 — неселективный репер (электрический); 6 — рабочая ячейка; 7 — неселективный репер (диафрагма); 8 — газовый репер; 9 — оптико-акустический приемник

изменение концентрации  $C_n$  на 1% об. вызовет увеличение основной погрешности прибора  $\gamma$  на 2,8%.

Для определения изменения нелинейности  $N$  от  $C_n$  были построены градуировочные характеристики СО-тестера при различном заполнении ОАП. Заполнение ОАП производилось газовыми смесями с концентрациями 31,7; 9,55 и 1,8% об. Анализ градуировочных характеристик позволил построить зависимость нелинейности от  $C_n$  в ОАП (рис. 2). Значение нелинейности определялось как наибольшее отклонение от линейного графика, отнесенное к верхнему пределу измерения СО-тестера. В соответствии с графиком,  $\gamma_{2,1} \approx 0,5\%$  на 1% об. окиси углерода.

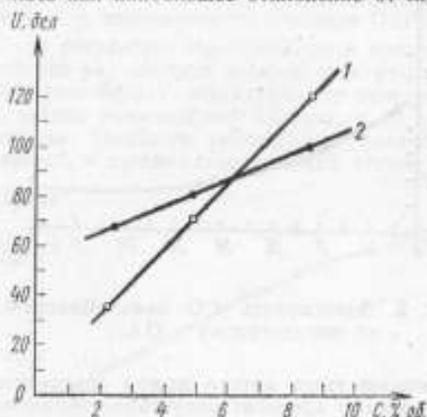


Рис. 4. Зависимость показаний прибора от концентрации СО:

1—для электрического и 2—газового репера

$C_1 = 0,03\%$  об., длине кюветы 500 мм, ОАП от ГМК-3 и  $C_n \approx 10\%$  об. величина  $\frac{U_{г.р}}{U_{г.р}} > 2,3$  отвечает условию надежного определения изменения концентрации  $C_n$  в ОАП.

Как показали результаты теоретических и экспериментальных исследований, наиболее простым и эффективным является реперно-газо-реперный метод. Он прост конструктивно и позволяет полностью исключить баллоны с аттестованными смесями при проверке в процессе эксплуатации прибора.

Таким образом, в результате выполненной работы доказана принципиальная возможность создания новых методов проверки оптико-акустических спектральных газоанализаторов на основе эквивалентно-поэлементного метода.

Полученные результаты справедливы также для недисперсионных фотоэлектрических анализаторов в видимой и ультрафиолетовой областях спектра и фотокolorиметрических анализаторов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Состояние и перспективы развития аналитического приборостроения до 1985 г. (г. Тула, ноябрь 1975 г.). М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1975.
2. Салы А. О. Инфракрасные газоаналитические измерения. М.: Изд-во стандартов, 1971.
3. Горелик Д. О., Конопелько Л. А. Методы и средства проверки газоанализаторов на основные промышленные газы. — Измерительная техника, 1974, № 4.
4. Молочный В. Б., Штромский В. А., Нигматуллин Р. М. и др. Оптико-акустический анализатор. Авт. свид. № 494667. — Бюлл. изобр., 1975, № 45.
5. Баркан М. Я., Конопелько Л. А. Способ оценки герметичности газонаполненного и запаивающего прибора. Авт. свид. № 446784. — Бюлл. изобр., 1974, № 38.

Поступила в редакцию 28/IV-77 г.

## РЕФЕРАТЫ ПУБЛИКУЕМЫХ СТАТЕЙ

УДК 54-483 : 389.6

**Понятие «чистота вещества» и метрологические критерии ее определения.** Александров Ю. И. — «Исследования в области газоаналитических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 222(282), 1978, с. 3-9.

Дан анализ понятия «чистота вещества». Показана связь практических критериев чистоты вещества с требованиями различных областей техники. Сформулированы требования к абсолютным методам анализа и обосновано применение их для аттестации высокочистых веществ метрологического назначения. Табл. 2. Библи. 22.

УДК 543.271.08 : 389.8

**Особенности воспроизведения единицы мольной концентрации газов с помощью чистых газов.** Горюшテイン В. Я. — «Исследования в области газоаналитических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 222(282), 1978, с. 9-15.

Рассматриваются особенности аттестации чистоты газов, предназначенных для воспроизведения единицы мольной концентрации с наивысшей точностью. Библи. 25.

УДК 543.271.08.002.65

**Аттестация степени чистоты основных промышленных газов.** Бобылев А. В. — «Исследования в области газоаналитических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 222(282), 1978, с. 15-25.

Статья посвящена аттестации чистых газов ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и  $CH_4$ ) для метрологических целей. Изложены два способа аттестации чистых газов с применением газохроматографического метода. Разработаны методы ходячейственной интерпретации результатов хроматографических анализов и приводятся формулы для оценки случайных и систематических составляющих погрешности. Предложен комплект аппаратуры для аттестации чистых газов и приведены оценки случайных и систематических погрешностей. Табл. 3. Библи. 21.

УДК 533.27 : 543.27.08

**Аттестация исходных образцов состава газовых смесей весовым методом.** Нежигова С. И., Г. Р. — «Исследования в области газоаналитических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 222(282), 1978, с. 26-33.

Приведено описание аппаратуры и методик используемых для аттестации весовым методом исходных образцов состава газовых смесей в диапазоне макроконцентраций. Рассмотрены способы исключения и оценки составляющих погрешности. Ил. 1. Табл. 8. Библи. 5.

УДК 543.271.05

Исследование возможности применения нонеметрического метода для измерения микроконцентраций химически активных газов в воздухе. Горина М. Ю. — «Исследования в области газоналитических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 222(282), 1978, с. 34-38.

Обсуждается возможность нонеметрического измерения микроконцентраций химически активных газов-загрязнителей в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны путем поглощения их раствором и применения ионоселективных электродов, обратимых к образующимся в растворе ионам. Библ. 10.

УДК 543.42.089.6

Метрологические характеристики средств поверки спектральных анализаторов. Копелько Л. А. — «Исследования в области газоналитических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 222(282), 1978, с. 38-43.

Рассмотрены недостатки методов и средств поверки анализаторов. Проведен теоретический анализ метрологических характеристик средств поверки. Сформулированы основные принципы метода поверки с помощью физических эквивалентов. Ил. 1. Библ. 2.

УДК 543.42.089.6

Эквивалентно-поэлементные методы поверки оптико-акустических газоанализаторов. Копелько Л. А. — «Исследования в области газоналитических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 222(282), 1978, с. 43-48.

Рассматриваются принципы новых эффективных методов и средств поверки спектральных анализаторов, основанных на поэлементном методе и методе физических эквивалентов. Ил. 4. Библ. 5.

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| <i>Александров Ю. И.</i> Понятие «чистота вещества» и метрологические критерии ее определения . . . . .  | 3  |
| <i>Горнштейн Б. Я.</i> Особенности воспроизведения единицы молярной концентрации газов с помощью чистых газов . . . . .                                      | 9  |
| <i>Бобылев А. В.</i> Аттестация степени чистоты основных промышленных газов . . . . .  | 15 |
| <i>Нежиховский Г. Р.</i> Аттестация исходных образцов состава газовых смесей весовым методом . . . . .   | 26 |
| <i>Горина М. Ю.</i> Исследование возможности применения понометрического метода для измерения микроконцентраций химически активных газов в воздухе . . . . . | 34 |
| <i>Конопелько Л. А.</i> Метрологические характеристики средств проверки спектральных анализаторов . . . . .  | 38 |
| <i>Конопелько Л. А.</i> Эквивалентно-элементные методы проверки оптико-акустических газоанализаторов . . . . .   | 43 |
| Рефераты публикуемых статей . . . . .  | 49 |

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Труды метрологических институтов СССР

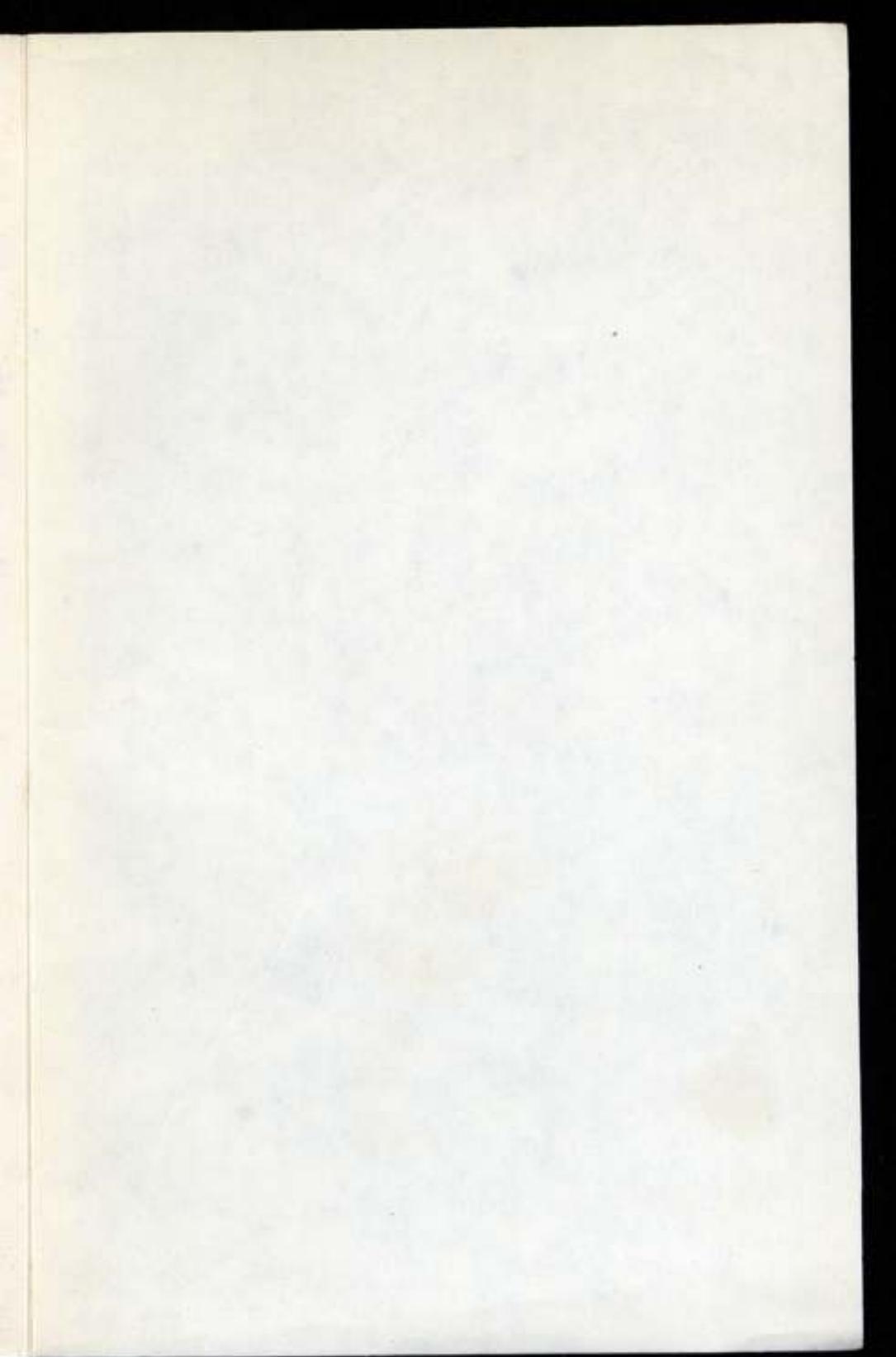
Выпуск 222(282)

Редактор *Л. Ф. Садовская*  
Художественный редактор  
Технический редактор *Т. В. Гвоздева*  
Корректор *Л. К. Яценцева*

Сдано в набор 28.02.78. Подписано в печать 19.04.78. М-14635.  
Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага офсетная № 2. Гарнитура шрифта  
литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 3,25. Уч.-изд. л. 4,68.  
Тираж 1000 экз. Заказ 123. Цена 45 коп.

Ленинградское отделение издательства «Энергия». 192041. Ленинград, Д-41,  
Марсово поле, 1

Типография ВНИИГ им. Б. Е. Веденсева. 195220. Ленинград, С-220,  
Гжатская ул., 21



Цена 45 коп.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ  
ПО КУРСУ «ИСТОРИЯ СССР»

Часть первая. История СССР с древнейших времен до 1917 года

Авторы: [Имена авторов]

Редакция: [Имя редактора]  
Издательство: [Имя издательства]

Москва, 1958 г.  
[Дополнительная информация об издании]