

Федеральное государственное унитарное предприятие
"Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии
им. Д.И. Менделеева"

На правах рукописи

Колобова Анна Викторовна

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

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант: д.т.н., профессор
Конопелько Леонид Алексеевич

Санкт-Петербург 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
1 РАЗВИТИЕ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ	18
1.1 Стратегия развития газоаналитических измерений в рамках КККВ МБМВ	18
1.2 Актуальные измерительные задачи газоаналитических измерений в Российской Федерации	22
1.2.1 Проблемы экологии и газоаналитические измерения	23
1.2.2 Проблемы промышленности и газоаналитические измерения	41
1.2.3 Проблемы техносферной безопасности и газоаналитические измерения	47
1.2.4 Проблемы инновационных технологий при производстве средств микроэлектроники и газоаналитические измерения	48
1.3 Требования к развитию системы обеспечения единства газоаналитических измерений	52
Выводы по Главе 1, постановка цели и задач исследований	60
2 СОЗДАНИЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ	62
2.1 Усовершенствованная физико-математическая модель воспроизведения единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах	64
2.1.1 Определение чистоты вещества	64
2.1.2 Приготовление гравиметрических газовых смесей	65
2.1.3 Приготовление газовой смеси на основе динамического гравиметрического метода с применением ИМ	81
2.2 ГПЭ на основе комплексов многофункциональных эталонных установок	84
2.2.1 Комплекс многофункциональных эталонных установок для определения чистоты вещества	84
2.2.2 Комплекс многофункциональных эталонных установок для гравиметрического приготовления газовых смесей	86
2.2.3 Комплекс многофункциональных эталонных установок для проведения верификации с целью отбора образцов газовых смесей для изготовления ЭС	87

2.2.4 Комплекс генераторов газовых смесей	88
2.2.5 Специализированный комплекс многофункциональных установок.....	89
2.3 Контроль стабильности воспроизведения единиц содержания компонентов ГПЭ101	
2.3.1 Расчет содержания определяемых компонентов в калибровочной газовой смеси, приготавливаемых из исходного чистого газа	111
2.3.2 Расчёт содержания примесей в исходных чистых газах, используемых при приготовлении целевых газовых смесей.....	114
2.3.3 Расчёт содержания определяемого компонента в целевой газовой смеси	120
2.3.4 Расчет содержания и неопределенности массовых долей исходных чистых газов в смеси, приготавливаемой из исходных чистых газов.....	123
2.3.5 Проверка сопоставимости целевых газовых смесей, приготовленных из разных исходных чистых газов.....	126
2.4 Основные средства передачи ЭС – СО ГС в БД.....	129
2.5 Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах.....	137
Выводы по Главе 2	146
3 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ ПЕРЕДАЧИ ЕДИНИЦ СОДЕРЖАНИЯ КОМПОНЕНТОВ ОТ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА	147
3.1 Совершенствование методов и средств передачи единиц содержания компонентов вторичным эталонам	147
3.2 Аттестация РЭ на основе ИК-Фурье спектрометра с применением цифровой спектральной модели ЭС - СО ГС для выпуска СО ГС 1 и 2-го разрядов	158
3.3 Поэлементный метод аттестации РЭ на основе динамической газосмесительной установки	168
3.4 Контроль метрологических характеристик выпускаемых СО ГС в БД.....	176
Выводы по Главе 3	184
4 РЕЗУЛЬТАТЫ МЕЖДУНАРОДНЫХ КЛЮЧЕВЫХ СЛИЧЕНИЙ.....	185
4.1 Формирование механизма установления эквивалентности эталонов в рамках Соглашения о взаимном признании	185

4.2 Обобщенные подходы для выбора направлений исследований и порядок проведения ключевых сличений	192
4.3 Установление эквивалентности ГПЭ ВНИИМ зарубежным эталонам НМИ мира	193
Выводы по Главе 4	229
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	230
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	232
ПРИЛОЖЕНИЕ А Протоколы исследования метрологических характеристик ГПЭ.....	283
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Сертификат соответствия ПО	304
ПРИЛОЖЕНИЕ В Протоколы контроля стабильности.....	310
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Акты внедрения.....	331

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АИС – Автоматическая измерительная система

БД – Баллон под давлением

ВНИИМ – Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»

ВЭТ – Вторичный эталон

ГКС – Газоконденсатная смесь

ГПС – Государственная поверочная схема

ГПЭ – Государственный первичный эталон

ГС – Газовая смесь

ЕС – Европейский союз

ИК – Инфракрасный

ИМ – Источник микропотока газов и паров

ИПГ – Искусственный природный газ

ИС – Информационная система

ИСО – Международная организация по стандартизации

КККВ – Консультативный комитет по количеству вещества

КО – Контрольный образец

КООМЕТ – Евро-Азиатское сотрудничество государственных метрологических учреждений

МБМВ – Международное бюро мер и весов

МИ – Методика измерений

МСИ – Межлабораторные сличительные испытания

МХ – Метрологическая характеристика

НГК – Нестабильный газовый конденсат

НИОКР – Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы

НКПР – Нижний концентрационный предел распространения пламени

НМИ – Научный метрологический институт

НПЗ – Нефтеперерабатывающий завод

НТД – Научно техническая документация

ОНВОС – Объекты негативного воздействия на окружающую среду

ООН – Организация объединённых наций

ПДК – Предельно допустимая концентрация

ПМГ – Природный магистральный газ

ПНГ – Попутный нефтяной газ

ПО – Программное обеспечение

ПЭГС – Первичная эталонная газовая смесь

РГГА – Региональная группа по газовому анализу

РЭ – Рабочий эталон

СВП – Согласие о взаимном признании

СГК – Стабильный газовый конденсат

СИ – Средство измерения

СКО – Среднее квадратическое отклонение;

СО – Стандартный образец утвержденного типа

СПГ – Сжиженный природный газ

СУГ – Сжиженные углеводородные газы

ТК – Технический комитет

ТС – Автотранспортные средства

ТУ – Технические условия

ТЭК – Топливо-энергетический комплекс

ТЭЦ – Теплоэлектроцентраль

УФ – Ультрафиолетовый

ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений

ФЗ – Федеральный закон

ФММ – Физико-математическая модель

ЧВ – Чистое вещество

ЧГ – Чистый газ

ШФЛУ – Широкая фракция лёгких углеводородов

ЭВМ – Электронная вычислительная машина

ЭС – Эталон сравнения состава газовой смеси в баллоне под давлением

ЭС - СО – Эталон сравнения - стандартный образец утвержденного типа

ЭУ – Эталонная установка

APMP – Asia Pacific Metrology Programme. Азиатская тихоокеанская метрологическая программа

BIPM – The Bureau International des Poids et Mesures. Международное бюро мер и весов

CCQM – Consultative Committee for Amount of Substance or Consultative Committee for Metrology in Chemistry and Biology. Консультативный комитет по количеству вещества или Консультативный комитет по метрологии в химии и биологии

CIPM – International Committee for Weights and Measures. Международный комитет мер и весов

CMC – Calibration and measurement capabilities. Калибровочно-измерительные возможности

COOMET – Euro-Asian Cooperation of National Metrological Institutions. Евро-Азиатское сотрудничество государственных метрологических учреждений

CRM – Certified reference material. Эталон сравнения

CVD – Chemical Vapor Deposition. Химическое осаждение из паровой фазы

ESG – Environmental, social, governance. Экологическое, социальное и корпоративное управление

EUROMET – European Collaboration on Measurement Standards. Европейское сотрудничество по эталонам

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. Межправительственная группа экспертов по изменению климата

MRA – Mutual Recognition Arrangement. Соглашение о взаимном признании

PVD – Physical Vapor Deposition. Физическое осаждение из паровой фазы

SEMI – Semiconductor Equipment and Materials Institute. Международная отраслевая ассоциация полупроводников

SI – Système international d'unités. Международная система единиц

СПИСОК ТЕРМИНОВ

Газоаналитическое измерение – измерение содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах с помощью газоаналитических приборов различного назначения, конфигурации и принципа действия.

Газовый конденсат – жидкая смесь, состоящая из парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов широкого фракционного состава, содержащая примеси неуглеводородных компонентов, получаемая в результате разделения газоконденсатной смеси.

Нестабильный газовый конденсат – газовый конденсат, содержащий в растворенном виде газообразные углеводороды, направляемый на переработку с целью очистки от примесей и выделения углеводородов $C_1 - C_4$, отвечающий требованиям соответствующего нормативного документа.

Стабильный газовый конденсат – газовый конденсат, получаемый путем очистки нестабильного газового конденсата от примесей и выделения из него углеводородов $C_1 - C_4$, отвечающий требованиям соответствующего нормативного документа.

Широкая фракция легких углеводородов – углеводородная смесь, состоящая из пропана, бутанов и пентанов с примесями метана, этана, гексанов и более тяжелых компонентов, получаемая в процессе переработки нестабильного газового конденсата и стабилизации нефти.

Сжиженные углеводородные газы – сжиженные углеводородные смеси пропана, пропилена, бутанов и бутенов с примесями углеводородных и неуглеводородных компонентов, получаемые путем переработки природного газа и нефти, применяемые в качестве моторного топлива, для коммунально-бытового и промышленного потребления, отвечающие требованиям соответствующего нормативного документа.

Степень эквивалентности – критерий согласования результатов участников с опорным значением ключевого сличения.

ESG – стратегия - это совокупность характеристик управления компанией, при которой достигается вовлечение компании в решение экологических, социальных и управленческих проблем.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Измерения содержания определяемых компонентов в газовых и газоконденсатных средах [1] востребованы практически во всех областях промышленности, экологии, медицины, в научных исследованиях, в обеспечении техносферной безопасности, санитарном контроле воздуха рабочей зоны, в жизнеобеспечении замкнутых сред обитания и др. Соблюдение предельно допустимых концентраций (ПДК) загрязняющих веществ в атмосфере населённых мест и в воздухе рабочей зоны, нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР) содержания горючего вещества в промышленных зонах имеет огромное значение для здоровья населения, рабочего персонала и безопасной эксплуатации зданий и различных технических сооружений. Ошибки при контроле параметров сложных технологических процессов получения продукции в химических, энергетических и перерабатывающих производствах могут приносить многомиллионные потери.

С помощью Государственных первичных эталонов единиц содержания компонентов в газовых средах, существовавших до 2001 года [2, 3, 4, 5], выпускались всего несколько десятков эталонов сравнений состава газовых смесей в баллонах под давлением (ЭС), в основном с целью метрологического обеспечения газоанализаторов, контролирующих выхлопные газы автомобильного транспорта, воздух в шахтах, газовый состав на металлургических производствах, воздух рабочей зоны и вредные и пожаровзрывоопасные компоненты по небольшому количеству задач [6, 7, 8, 9]. Общее количество выпускаемых газовых смесей (ГС) в баллонах под давлением (БД) составляло не более 15000 единиц в год, которые выпускались на трёх предприятиях-изготовителях.

В связи с реализацией стратегии национальной безопасности Российской Федерации с середины 2000-х гг. начался рост промышленных предприятий, научных организаций и предприятий экологического и санитарного контроля. Интенсивное развитие промышленных технологий привело к необходимости метрологического обеспечения новых измерительных задач по контролю газовых и газоконденсатных сред, содержащих такие компоненты, как алифатические, ароматические углеводороды $C_1 - C_{40}$, серосодержащие компоненты, в том числе химически активные вещества и др. Ввиду отсутствия отечественных средств измерений предприятия были вынуждены закупать импортные газоаналитические приборы в комплекте с импортными ГС в БД. В стране стали появляться предприятия, выпускающие технические ГС, которые маскировались ими под так называемые «калибровочные» ГС [10]. В Российской Федерации стало остро ощущаться отсутствие производства стандартных образцов утверждённого типа (СО) ГС в БД, охватывающих новую большую номенклатуру определяемых компонентов.

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

Для разрешения этого противоречия возникает необходимость создания ГПЭ с целью воспроизведения единиц содержания востребованных определяемых компонентов в газовых и газоконденсатных средах и обеспечения разработки новых типов ЭС - СО. Изготавливаемые ЭС предназначены для обеспечения выпуска предприятиями – изготовителями больших объемов СО ГС в БД. Передача единицы содержания от ГПЭ с помощью ЭС к СО ГС в БД осуществляется методом компарирования на эталонных установках (ЭУ) предприятий – изготовителей и, таким образом, ЭС является элементом технологического процесса изготовления СО ГС в БД. Поэтому основное требование к «технологическому» ЭС - максимально полное совпадение метрологических и технических характеристик с выпускаемым СО ГС в БД.

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

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

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

Кроме того, при выпуске большого объема СО ГС в БД в соответствии с действующими нормативными документами отсутствует требование к выходному контролю их метрологических характеристик (МХ), проводимому независимыми аккредитованными организациями, который имеет место при выпуске средств измерений (СИ) - обязательная поверка при выпуске из производства каждого СИ. Это приводит к нарушению единства измерений согласно Федеральному закону от 26 июня 2008 года № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» (с изменениями и дополнениями), так как СО ГС в БД, применяемые для поверки газоаналитических приборов, выполняют функцию эталонов [11].

Таким образом, для разрешения существующих противоречий в обеспечении единства измерений производства больших объемов СО ГС в БД необходимо провести комплекс научных исследований, направленных на обеспечение совершенствования ГПЭ, методов и средств

передачи единиц содержания компонентов эталонным установкам и разработать методы выходного контроля СО ГС в БД [12].

Степень разработанности темы исследования

Метрологическое обеспечение газоаналитических измерений начало развиваться с 70-х годов прошлого века. Основы отечественной метрологии газоаналитических измерений были созданы трудами таких ученых, как Д.К. Коллеров, Д.О. Горелик, А.В. Бобылев, Л.А. Конопелько, Г.Р. Нежиховский, Е.А. Хацкевич и др. [1, 3, 5, 6, 7, 8, 9].

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

Цель работы

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

Задачи исследования

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

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

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

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

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

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

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

Научная новизна

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

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

$$k = 2: |x_{ЭС_1} - x_{ЭС_2}| \leq U_{ЭС}.$$

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

4 Разработан новый метод удалённой аттестации эталонных установок для получения СО **ГС** 1 и 2-го разрядов, содержащих химически активные определяемые компоненты, имеющих

спектр поглощения в инфракрасной области спектра, без использования «контрольных» транспортируемых ЭС - СО ГС за счет применения их цифровых спектральных моделей.

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

Основные положения, выносимые на защиту:

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

- с применением ступенчатого способа приготовления гравиметрических газовых смесей с верификацией на каждой ступени, обеспечивающего увеличение количества опорных значений, в том числе за счет химически активных компонентов, в 10 раз, расширение диапазона воспроизведения единицы молярной доли компонентов от $1,5 \cdot 10^{-8} \%$ до 99,99999 % с относительной расширенной неопределенностью воспроизведения U_0 ($k = 2$) от 6,6% до $3,3 \cdot 10^{-6} \%$,

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

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

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

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

5 Подтверждение на международном уровне в базе данных МБМВ 300 позиций Измерительных и Калибровочных возможностей Российской Федерации как доказательство

адекватности используемых физико-математических моделей и достоверности результатов всех проведенных исследований в представленной работе.

Практическая значимость

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

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

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

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

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

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

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

8 По результатам участия в 46 международных сличениях под эгидой КККВ – метрология в химии и биологии МБМВ по измерительной категории «Газы», внесено в базу данных МБМВ около 300 позиций калибровочных и измерительных возможностей Российской Федерации, которые подтверждают эквивалентность ГПЭ национальным эталонам стран мира и позволяют обеспечить всемирное признание результатов измерений и калибровок, прослеживаемых к ГПЭ, для снижения барьеров в торговле.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается применением математических расчетов с применением лицензионного программного обеспечения, использованием общепринятых методов математической статистики, базируется на адекватных ФММ, используемых при воспроизведении единиц величин, экспериментально подтвержденными положительными результатами, полученными при участии в 46 международных сличениях под эгидой КККВ – метрология в химии и биологии МБМВ по измерительной категории «Газы», большом объеме экспериментальных данных, полученных в рамках серийного выпуска СО.

Внедрение результатов

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

1 Утвержден Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019 (Приказ Росстандарта № 3391 от 27.12.2019 г.) [13, 14].

2 Оформлено свидетельство о регистрации программы GASGRAVI для ЭВМ по исследованию стабильности воспроизведения единиц содержания компонентов на основе метода комплексной верификации RU 2024684605, 18.10.2024 г. Заявка от 07.10.2024 г. [15].

3 Утверждена Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах Приказом Росстандарта № 2315 от 31.12.2020 г. [16].

4 Разработаны ЭС – СО состава **ГС** в БД в количестве 14 типов [17], разработаны ЭС – специализированные СО состава **ЧГ** в малолитражных баллонах с нормированными примесями в количестве 14 типов.

5 Разработаны для обеспечения определения метрологических характеристик в СО **ГС** в БД ГОСТ Р 8.920-2016 [18], ГОСТ Р 8.921-2016 [19], ГОСТ Р 8.925-2016 [20], ГОСТ Р 8.926-2016 [21], общих метрологических и технических характеристик в СО **ГС** в БД - ГОСТ Р 8.776-2011 [22], пересчета данных состава газовой смеси ГОСТ Р 8.974-2019 [23].

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

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

8 Разработана МИ 3690-2025 «Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Вторичные эталоны – многофункциональные эталонные установки,

обеспечивающие выпуск стандартных образцов состава газовых смесей 0-го разряда. Типовые требования к составу» [24].

9 Разработана МИ 3691-2025 «Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава газовых смесей, выпускаемые предприятиями-изготовителями. Методика контроля сопоставимости» [25].

10 Разработана МИ 3692-2025 «Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Рабочие эталоны, обеспечивающие выпуск стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением. Поэлементный метод аттестации» [26].

11 Разработана МИ 3693-2025 «Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Рабочие эталоны, обеспечивающие выпуск стандартных образцов состава газовых смесей. метод аттестации с применением цифровой спектральной модели эталонов сравнения» [27].

Методология и методы диссертационного исследования

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

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

Достоверность полученных результатов

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

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

Личный вклад автора

Все научные положения, выносимые на защиту, и результаты, приведенные в настоящей диссертационной работе, получены автором лично или при его участии. Автором лично были поставлены цели и задачи исследования, разработаны методики проведения исследований, а

также проведены расчеты и анализ всех полученных результатов экспериментов. Автор предложил новый метод контроля сопоставимости однотипных ГС в БД, изготовленных предприятиями – изготовителями, а также новые методы аттестации РЭ. Автор лично принимал участие в совершенствовании ГПЭ, разработке ГПС, разработке ЭС - СО ГС и ЧГ, разработке требований к составу вторичных эталонов, обеспечивающих выпуск СО ГС 0-го разряда.

Вклад соискателя является первостепенным во всех главах диссертационной работы.

Апробация результатов работы

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

Основные результаты и положения диссертации также доложены и обсуждены на VI Международной научной конференции, Екатеринбург, 2024; V Международном форуме, Санкт-Петербург, 2023; II Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов и X Международном конкурсе, Санкт-Петербург, 2023; VI Международной научно-технической конференции, Санкт-Петербург, 2023; V Международной научной конференции, Екатеринбург, 2022; III международной научной конференции SEWAN – 2021, Санкт-Петербург, 2021; IV Международной научной конференции, Санкт-Петербург, 2020; III международной научной конференции "Стандартные образцы в измерениях и технологиях", Екатеринбург, 2018. I-ой Международной научной конференции, Санкт-Петербург, 2013.

Публикации

По основным положениям диссертационной работы опубликованы 40 научных работ, из них: 14 в изданиях, включенных в перечень рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК, 22 в изданиях, индексируемых в международной библиографической базе Scopus, количество монографий – 4, получен 1 патент [28], получено 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ [15].

Структура и объем диссертации

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

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

1 РАЗВИТИЕ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Первая глава посвящена анализу состояния и тенденциям развития газоаналитических измерений, существующей системе обеспечения единства измерений содержания компонентов в газовых средах и разработке новых требований к её развитию в связи с развитиями новых технологий в промышленности, науке и социальных сферах в Российской Федерации.

1.1 Стратегия развития газоаналитических измерений в рамках КККВ МБМВ

Измерения физических величин [29], опирающихся на количество вещества (моль), как на основную единицу (физико-химические измерения или измерения в химии) в первую очередь рассматриваются как измерения состава веществ, материалов и изделий [30]. При таком широком понимании физико-химические измерения, и, конечно, та их часть, которая относится к анализу состава газовых сред (газоаналитические измерения), оказываются очень часто используемыми. Так, газоаналитические измерения, несомненно, занимают ведущее положение среди других видов физико-химических измерений. В соответствии с международной базой данных измерительных и калибровочных возможностей (МБМВ), по состоянию на июнь 2025 года [31], количество позиций измерительных и калибровочных возможностей (СМС), относящихся к измерительной категории «Газы» и задекларированных национальными метрологическими институтами, составляет около трети от общего количества СМС для всех видов физико-химических измерений, в которые помимо газового анализа входят измерения еще в четырнадцати категориях, согласно классификации, предложенной Консультативным Комитетом по количеству вещества (метрология в химии и биологии) (CCQM) Международного бюро по мерам и весам (рисунок 1.1).

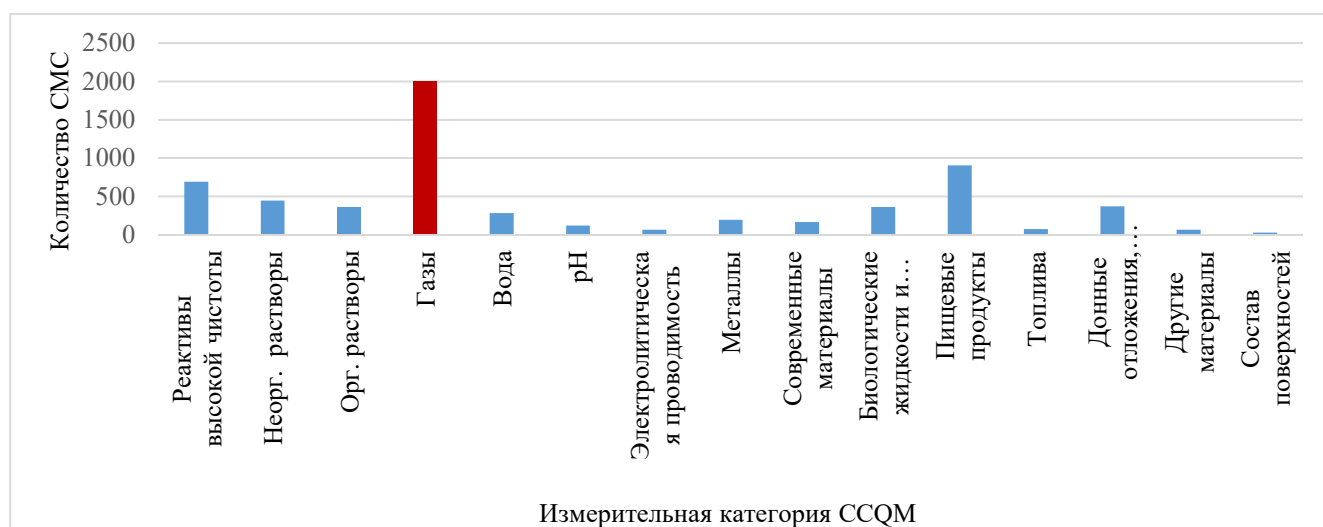


Рисунок 1.1 – Классификация измерений в химии и биологии

Тенденции мирового научно-технического и социально-экономического развития объективно обуславливают увеличение роли и значимости физико-химических измерений состава веществ практически во всех сферах деятельности – от мировой торговли и внедрения новых технологий и материалов, до обеспечения безопасности человека и общества и защиты природной среды.

Современное производство в топливно-энергетическом, химическом, оборонном комплексах, в микроэлектронной и микробиологической промышленности невозможно без контроля показателей качества конечных продуктов, определяющих целевые потребительские свойства, а также показателей, гарантирующих безопасность использования продукции. Для реализации эффективного контроля часто необходимо знание химического состава как конечных выпускаемых продуктов, так и используемого сырья, и промежуточных продуктов технологических процессов.

С развитием научно-технического прогресса конечная продукция становится все более сложной, а технологии ее получения все более изощренными, что требует все более точных и сложных методов контроля химического состава. С другой стороны, интенсивное развитие промышленности привело к резкому возрастанию техногенной нагрузки на окружающую среду; деятельность человека на наших глазах становится фактором, определяющим глобальные изменения в климате нашей планеты. Контроль за развитием этой ситуации невозможен без точной и достоверной информации о составе и содержании веществ, загрязняющих среду обитания.

Все эти факторы привели к необходимости разработки и использования селективных и высокоэффективных средств измерений состава веществ, позволяющих в режиме реального времени получать требуемую информацию о качественном и количественном составе химических соединений в продуктах различного агрегатного состояния и назначения. При этом, обеспечение получения оперативной информации в режиме большого числа рутинных периодических измерений (а, в некоторых случаях, и в непрерывном режиме) привело к необходимости автоматизации аналитического контроля в различных отраслях промышленности, что в свою очередь обусловило появление значительного парка автоматических средств измерений, со шкалами в единицах содержания определяемого компонента. После появления таких анализаторов в 50-х годах прошлого века, их количество стало неуклонно и быстро расти, достигнув для нашей страны к началу XXI века значения 2 млн. единиц. Следующим этапом в развитии СИ определения состава вещества стала разработка и появление на рынке средств измерений, позволяющих проводить измерения содержания нескольких аналитов одновременно, а также осуществлять такие измерения без физического отбора проб (*in-situ*), что с одной стороны расширило аналитические возможности таких СИ, с

другой – потребовало разработки адекватных средств и методов их метрологического обеспечения. Появление таких СИ было определено как нарастающими потребностями осуществления оперативного контроля состава веществ при производстве новых инновационных продуктов (напр., материалов для производства средств микроэлектронной техники, биопродуктов, наноматериалов и т.д.), так и расширяющимися возможностями приборостроительной отрасли, все чаще использующей для производства анализаторов последние достижения научно-технического прогресса (новые датчики, микроконтроллеры, средства программного обеспечения и пр.).

Как и для всех видов измерений, проблема достоверности результатов измерений содержания компонентов относится к приоритетным и решается традиционным для метрологии способом – через обеспечение метрологической прослеживаемости к государственным первичным эталонам. Особенностью физико-химических измерений является использование для этой цели в качестве средств передачи единиц содержания компонентов – стандартных образцов состава веществ. Рост количества и качественные изменения анализаторов закономерно ведет к увеличению объема выпуска необходимых средств метрологического обеспечения, и, в частности, стандартных образцов.

Газоаналитические измерения имеют свои особенности, отличающие их от других видов физико-химических измерений [12, 32, 33].

Прежде всего, газоаналитические измерения отличаются большим количеством и разнообразием измерительных задач, что делает их, как отмечалось выше, одним из самых востребованных видов измерений на современном этапе развития науки и промышленности. Трудно назвать области деятельности, где бы не использовались результаты измерений состава веществ в газовой среде: от проблем экологии до получения новых инновационных материалов, от измерений в здравоохранении и обеспечения безопасности трудовой деятельности до полетов в космос и т.д. На сегодняшний день практически ни одна отрасль промышленности не обходится без измерений газовых сред и соответствующего метрологического обеспечения.

Второй особенностью газоаналитических измерений, как и других измерений состава веществ, является специфика осуществления единства измерений и метрологической прослеживаемости. В широком понимании, единство измерений означает сопоставимость результатов измерений конкретной физической величины, выполненных не только в различных условиях, в разное время и различными операторами, но и с использованием разных методов. Последнее означает, что для обеспечения единства все результаты измерений физической величины должны прослеживаться к Международной системе единиц SI. Для измерений состава веществ такой физической величиной служит содержание целевого компонента (аналита) в исследуемом веществе (аналитическая матрица). Как правило, содержание компонента

выражают в производных величинах, представляющих собой либо отношение двух одноименных величин – массы, объема или количества молей целевого компонента (аналита) к этим же величинам для вещества в целом (в единицах долей различной кратности), либо отношение массы, количества молей целевого компонента (аналита) к объему вещества в целом (в единицах концентрации) [34].

Основная задача системы метрологического обеспечения газоаналитических измерений – это воспроизведение единиц содержания определяемых компонентов и передача их потребителю через, в первую очередь, изготовление СО ГС в БД, в которых основным параметром является содержание определяемого газового компонента – молярная доля [35].

Как уже было сказано, газоаналитические измерения отличаются большим разнообразием измерительных задач во всех сферах деятельности человека, где используются газовые среды, поэтому при создании и совершенствовании эталонной базы неизбежно возникает проблема выбора приоритетных измерительных задач в этой области, отвечающих современным и перспективным вызовам современного этапа развития как страны, так и человеческой цивилизации в целом. Ответом на существующие вызовы и должна служить современная система метрологического обеспечения газоаналитических измерений с эталонной базой, обеспечивающей достоверность результатов измерений выбранных приоритетных задач.

Одним из ориентиров в выборе приоритетных измерительных задач является политика международных метрологических организаций, осуществляемая на принципах консенсуса стран-участниц Международной Метрической Конвенции и нашедшая отражение в формировании Программы работы Рабочей группы по газовому анализу CCQM на период до 2030 г. [36].

В этом документе в качестве приоритетных были выбраны девять сфер деятельности, в которых результаты измерений состава газовых сред играют ключевую роль: мониторинг атмосферы окружающей среды в свете климатических изменений, мониторинг качества атмосферного воздуха и воздуха в помещениях, контроль выбросов загрязняющих веществ, эффективная и безопасная торговля традиционными энергетическими газами, диверсификация номенклатуры энергетических газов, включающая новые продукты, такие как сжиженные газы и энергетические газы из возобновляемых источников, развитие водородной экономики, внедрение требований законодательной метрологии (напр., в области ограничения выбросов или содержания этанола в выдыхаемом воздухе), анализ газовых сред в здравоохранении, реализация наукоемких технологий с использованием газов при производстве новых изделий и материалов (напр., средств микроэлектроники).

Решения существующих метрологических проблем при анализе газовых сред в вышеприведенных сферах будут способствовать введению более жестких нормативных ограничений на загрязнители воздуха, на выбросы новых, ранее не контролируемых,

загрязняющих веществ [37, 38, 39, 40] более точному определению источников выбросов т.н. «парниковых» газов, появлению новых возможностей при контроле взвешенных частиц. Кроме того, эти решения будут способствовать декарбонизации мировой экономики, путем изменения номенклатуры энергетических газов и перехода к использованию водорода и топливных газов из возобновляемых источников (напр., биометана). Работы в области здравоохранения и обеспечения условий жизни обеспечат жизненно важную инфраструктуру для расширения возможностей диагностики заболеваний и мониторинга состояния здоровья путем анализа выдыхаемого воздуха. Развитие новых наукоемких производств включено в рабочую программу с упором на контроль примесей в технологических газах при производстве средств микроэлектроники и контролю загрязнения воздуха примесями в ультрамалых концентрациях в особо чистых помещениях [41, 42].

Предложенная стратегия дает ответы на общие вопросы развития газоаналитических измерений в ближайшей и среднесрочной перспективе на международном уровне, однако основным ориентиром для развития системы метрологического обеспечения газоаналитических измерений и совершенствования отечественной эталонной базы, являются специфика и собственные приоритеты социально-экономического развития Российской Федерации [43, 44, 45, 46, 47].

1.2 Актуальные измерительные задачи газоаналитических измерений в Российской Федерации

Для нашей страны в последние годы наиболее остро стоит проблема обеспечения технологического суверенитета во многих областях промышленного производства и социальной сферы. Наиболее эффективно решению этой проблемы служит практика выбора приоритетных целей развития страны, сформулированных в Указах Президента [48, 49, 50], и разработка на их основе документов, определяющих пути достижения этих целей через развитие (как правило, в среднесрочной перспективе) отдельных направлений социально-экономического комплекса страны (государственные и федеральные целевые программы, отраслевые документы стратегического планирования и национальные проекты). С работой Правительства России в области стратегического планирования можно ознакомиться на сайте Правительства России, где доступны актуальные действующие версии вышеуказанных документов. Анализ этих документов позволяет выделить те области деятельности по достижению технологического суверенитета страны, в которых газоаналитические измерения играют существенную, а для некоторых направлений, ключевую роль. К таким областям прежде всего относятся экология, безопасность жизнедеятельности и производственной деятельности, инновационные наукоемкие технологии и материалы. Особо следует отметить, что указанные направления также отражены

среди приоритетных в рассмотренной выше Программе работы Рабочей группы по газовому анализу ССQM МБМВ [36]. Это является важным обстоятельством, поскольку именно на основании этой программы рабочая группа ССQM по газовому анализу формирует предложения по проведению ключевых сличений в рамках соглашения CIPM MRA [51] в измерительной категории «Газовой анализ».

Соглашение о взаимном признании CIPM (CIPM MRA) является основополагающим документом, с помощью которого участвующие в Соглашении национальные метрологические институты демонстрируют международную эквивалентность своих эталонов и выданных ими сертификатов калибровки и измерений. Результатом этого Соглашения являются международно признанные (прошедшие экспертную оценку и утвержденные) калибровочные и измерительные возможности (СМС) участвующих институтов. Утвержденные СМС и вспомогательные технические данные находятся в открытом доступе в базе данных CIPM MRA.

Таким образом, реализация Программы работы Рабочей группы по газовому анализу ССQM объективно служит интересам Российской Федерации, а участие Государственного первичного эталона содержания компонентов в газовых средах в международных сличениях под эгидой ССQM, тематика которых соответствует вышеприведенным актуальным для Российской Федерации областям, позволяет подтвердить компетенции страны в области газового анализа в лице ведущего метрологического института – ВНИИМ, в котором хранится и применяется государственный первичный эталон единиц содержания компонентов в газовых средах.

Ниже приведен анализ актуальных для отечественной экономики и социального комплекса измерительных газоаналитических задач в трех приоритетных областях, которые обозначены выше.

1.2.1 Проблемы экологии и газоаналитические измерения

Мониторинг атмосферного воздуха. Традиционно газоаналитические измерения широко используются в экологии для контроля атмосферного воздуха в местах обитания и производственной деятельности человека [52]. Во всех этих случаях речь идет о безопасности существования человека в связи с воздействием вредных загрязняющих веществ, попадающих в воздушную среду в результате природных процессов или в результате хозяйственной деятельности. Организация наблюдений за состоянием атмосферного воздуха, определение наличия и концентрации загрязняющих веществ в атмосфере [53], относится к важнейшей социальной государственной задаче. В Российской Федерации принят федеральный закон об охране атмосферного воздуха [54], в котором сформулированы основные принципы государственного управления в области охраны атмосферного воздуха, среди прочих мер предусматривающие мероприятия по выявлению и предотвращению состояния атмосферного воздуха, угрожающего жизни и здоровью людей. В качестве инструмента реализации этих

мероприятий законом предусмотрена организация государственного мониторинга атмосферного воздуха [55]. Получение исходной информации для системы государственного мониторинга на конкретных территориях осуществляет сеть стационарных и передвижных постов, которые в режиме реального времени, часто в автоматическом режиме, производят измерения содержания загрязняющих веществ в атмосферном воздухе [56]. Например, в Санкт-Петербурге сформирована территориальная автоматизированная система мониторинга атмосферного воздуха, в состав которой входит более 25 автоматических станций мониторинга загрязнения атмосферного воздуха [57, 58]. На автоматических станциях в зависимости от программы мониторинга осуществляется круглосуточное определение (каждые 20 минут) взвешенных частиц диаметром менее 2,5 мкм (PM 2,5) или взвешенных частиц диаметром менее 10 мкм (PM 10), диоксида серы (SO₂), оксида углерода (CO), диоксида азота (NO₂), оксида азота (NO), озона (O₃). На отдельных станциях, оснащённых автоматизированными хроматографами, определяется фенол, ароматические углеводороды (бензол, изомеры ксилолы (о-, м-, п-), толуол, этилбензол) [59].

В Москве создана и действует крупнейшая в Европе сеть контроля МХ атмосферного воздуха [60], включающая более 50 автоматических станций, 3 передвижные экологические лаборатории и 3 метеорологических комплекса (для оценки стратификации атмосферы и наблюдения за развитием опасных погодных явлений). Данные о состоянии воздуха от автоматических станций и метеокомплексов в режиме реального времени передаются в Единый городской фонд данных экологического мониторинга, публикуются на интернет-сайте учреждения, предоставляются СМИ и органам государственной власти. В общей сложности контролируется более 20-ти загрязняющих веществ и соединений, включая тяжелые металлы. Аналогичные системы начинают внедряться или уже внедрены во многих городах страны [61, 62, 63, 64].

Методология оценки состояния атмосферного воздуха, основана на установлении соответствия содержания загрязняющих веществ гигиеническим нормативам, выраженным в предельно допустимых концентрациях (ПДК). ПДК – это максимальная концентрация загрязняющих веществ в окружающей среде, превышение которой влечет необратимые последствия для здоровья человека и состояния природных ресурсов [65]. Значение ПДК для содержания загрязняющих веществ в атмосферном воздухе выражены в единицах массовой концентрации, мг/м³ и установлены в нормативно-правовых документах [66, 67].

В таблице 1.1 приведены ПДК загрязняющих веществ, часто встречающихся при контроле атмосферного воздуха и их наиболее вероятные источники.

Таблица 1.1 – ПДК основных загрязняющих веществ атмосферного воздуха

Наименование загрязняющего вещества	Класс опасности вещества	ПДК, мг/м ³			Источник
		Среднесуточная	Максимально разовая	Среднегодовая	
Формальдегид	2	0,01	0,05	0,003	Автотранспорт, промпредприятия
Сероводород	2	0,008	-	0,002	Промпредприятия, канализационные сооружения
Бенз(а)пирен	1	0,000001	-	0,000001	Автотранспорт, промпредприятия, ТЭЦ, табачный дым, горящие свалки
Ацетон	3	-	0,35	-	Автотранспорт, ТЭЦ, предприятия металлургии
Ртуть	1	0,0003	-	0,00003	Сжигание отходов, промпредприятия
Углерода оксид	4	3	5	3	Автотранспорт, промпредприятия, ТЭЦ, природные пожары.
Смесь предельных углеводородов C ₁ H ₄ – C ₅ H ₁₂	4	50	200	-	Автотранспорт, промпредприятия химической отрасли, НПЗ, нефтехранилища
Смесь предельных углеводородов C ₆ H ₁₄ – C ₁₀ H ₂₂	4	5	50	-	Автотранспорт, промпредприятия химической отрасли, НПЗ, нефтехранилища
Алканы C ₁₂ – C ₁₉	4	-	1	-	Автотранспорт, промпредприятия химической отрасли, НПЗ, нефтехранилища
Аммиак	4	0,1	0,2	0,04	Промпредприятия, с/х предприятия
Хлор	2	0,03	0,1	0,0002	Промпредприятия химической отрасли
Взвешенные вещества PM 2,5	3	0,16	0,035	0,025	Природные источники; промпредприятия, транспорт; строительство
Взвешенные вещества PM 10	3	0,3	0,06	0,04	Природные источники; промпредприятия, транспорт; строительство

Окончание таблицы 1.1

Наименование загрязняющего вещества	Класс опасности вещества	ПДК, мг/м ³			Источник
		Среднесуточная	Максимально разовая	Среднегодовая	
Оксид азота	3	0,4	-	0,006	Автотранспорт, промпредприятия, ТЭЦ
Диоксид азота	3	0,2	0,1	0,04	Автотранспорт, промпредприятия, ТЭЦ
Диоксид серы	3	0,5	0,05	-	Промпредприятия, ТЭЦ
Фторид водорода	2	0,02	0,014	0,005	Промпредприятия
Хлорид водорода	2	0,2	0,02	0,01	Промпредприятия
Фенол	2	0,01	0,06	0,003	Промпредприятия, сжигание отходов, природные пожары
Сероуглерод	2	0,03	-	0,005	Промпредприятия
Этилбензол	3	0,02	-	0,04	Автотранспорт, промпредприятия
Озон (в приземном слое)	1	0,16	0,03	-	Автотранспорт, промпредприятия

Указанная информация служит основанием для выбора средств измерений содержания загрязняющих веществ в атмосферном воздухе, метрологические характеристики которых должны обеспечивать достоверные результаты измерений в диапазоне ПДК контролируемых загрязняющих веществ. Кроме СИ, необходим выбор соответствующих методов и средств метрологического обеспечения: методик измерений, которые применяются в случае периодических измерений с отбором проб, и стандартных образцов. Поскольку рассматриваемые измерения в соответствии с российским законодательством входят в сферу государственного регулирования обеспечения единства измерений, то применяемые СИ должны проходить испытания в целях утверждения типа и поверку, используемые СО должны быть утвержденного типа, а методики (методы) измерений должны быть аттестованы в установленном порядке [68, 69, 70, 71, 72, 73]. Сведения о применяемых СИ, СО и методиках (методах) должны быть внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [11].

К другим актуальным направлениям современного развития газоаналитических измерений в области экологии относится *контроль содержания загрязняющих веществ в промышленных выбросах* [74], в том числе с помощью автоматических измерительных систем,

контроль содержания загрязняющих веществ в выбросах от передвижных источников (транспортных средств, главным образом, автотранспорта) [75, 76, 77, 78, 79, 80], контроль выбросов парниковых газов при реализации ESG-стратегии в управлении предприятиями в целях уменьшения антропогенного фактора влияния на климатические изменения. Еще одной измерительной задачей, которую можно отнести к экологической проблематике, является задача по установлению происхождения углеводородных топлив [81, 82, 83]. Эта проблема появилась с развитием производства ряда товарных продуктов топливного назначения, представляющих смесь углеводородов, получаемых из возобновляемых источников растительного происхождения, напр., биометан, биодизель и пр. Ниже приведены краткие характеристики этих измерительных задач.

Контроль промышленных выбросов из стационарных источников [84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96]. Необходимость контроля загрязняющих веществ в промышленных выбросах предусмотрена требованиями отечественного законодательства в области охраны окружающей среды и обусловлена тем, что по официальным данным за 2021 год почти половина городского населения страны живёт в условиях высокого и очень высокого уровня загрязнения воздуха [97, 98, 99, 100]. При этом преобладающий вклад в загрязнение атмосферного воздуха (около 80 %) вносят выбросы загрязняющих веществ из промышленных стационарных источников. Для эффективного решения этой проблемы в 2014 году было предложено изменить в стране парадигму управления природоохранной деятельностью промышленных предприятий путем перехода от контроля выбросов от предприятия в целом к учету и контролю выбросов загрязняющих веществ от конкретных объектов негативного воздействия на окружающую среду [101, 102]. Этот подход предусматривает получение достоверной, точной, оперативной и адресной информации по содержанию загрязняющих веществ в выбросах от таких объектов. Для осуществления контроля загрязняющих веществ в выбросах объектов негативного воздействия на окружающую среду (далее – ОНВОС) законодательством [103] предусмотрено использование систем автоматического контроля выбросов, включающих автоматическую измерительную систему (АИС), проводящую измерения и учет выбросов загрязняющих веществ в автоматическом непрерывном режиме, и технические средства для передачи информации о показателях выбросов государственным контролирующим органам для мониторинга и отслеживания соответствия показателей выбросов установленным нормативам. Поскольку на основании результатов измерений показателей выбросов контролирующие органы принимают решения, влияющие на финансовое состояние предприятия, то получаемая информация по выбросам должна быть объективной, достоверной и сопоставимой.

Известно, что метрологическая сопоставимость результатов измерений определяется применением комплекса средств и методов, обеспечивающих их метрологическую

прослеживаемость к одной и той же основе для сравнения, к государственному первичному эталону [104, 105, 106].

Особенностью данной измерительной задачи является то, что она, в соответствии с требованиями отечественного законодательства об обеспечении единства измерений [11] относится к сфере государственного регулирования. Это обстоятельство определяет обязательность проведения процедур испытаний в целях утверждения типа и поверок АИС. Кроме того, метрологические характеристики измерений должны соответствовать требованиям, установленным Постановлением Правительства РФ от 16 ноября 2020 года № 1847 «Об утверждении перечня измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений» (далее Постановление 1847 [107]). Согласно Разделу 3 «Измерения в области охраны окружающей среды» Постановления 1847 для измерений нормируются показатели диапазонов измерений и пределы допускаемой погрешности. При этом, следует иметь в виду, что последний показатель в данном случае представляет собой так называемую «суммарную» погрешность измерений содержания загрязняющих веществ в среде реальных газовых сред промышленных выбросов, состав которых, помимо целевых компонентов загрязняющих веществ, может содержать другие газовые компоненты (напр., кислород, диоксид углерода, пары воды и пр.), а газовая среда в целом имеет показатели (напр., температура, давление, объемный расход), варьирующиеся в широком диапазоне. Все эти факторы могут влиять на результат измерений по целевым компонентам. Поэтому крайне важно, чтобы в качестве средств метрологического обеспечения АИС при их испытаниях в целях утверждения типа и поверке использовались эталонные средства поверки – СО ГС в БД и генераторы газовых смесей, позволяющие создать среду с характеристиками аналогичными или близкими характеристикам реальных газовых сред промышленных выбросов.

Реализация этого подхода была осуществлена при разработке во ВНИИМ газосмесительно-аналитического стенда (эталонного комплекса), предназначенного для проведения испытаний АИС на газовых средах, имитирующих реальные газовые среды промышленных выбросов [108]. В дальнейшем газосмесительно-аналитический стенд был аттестован в качестве Государственного вторичного эталона единиц молярной доли газовых компонентов в диапазоне значений от 1,2 до 500 000 млн⁻¹ и массовой концентрации газовых компонентов в диапазоне значений от 2 до 10000 мг/м³ в промышленных выбросах в реальной матрице.

Стенд, как вторичный эталон, позволяет с использованием одного набора газосмесительного оборудования создавать и измерять газовые среды с различными профилями выбросов загрязняющих веществ. При этом современное газосмесительное и газоаналитическое оборудование позволяет получать смеси различного состава в широком диапазоне содержания

загрязняющих веществ и с высокой точностью определять их количественный состав. Для обеспечения его прослеживаемости предусмотрено изготовление на Государственном первичном эталоне единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах ЭС – СО состава ГС в БД, содержащих целевые компоненты загрязняющих веществ выбросов в искусственной матрице.

В состав стенда входит следующее оборудование:

- генераторный блок высокотемпературной увлажненной многокомпонентной газовой смеси вредных компонентов промышленных выбросов в реальной матрице;
- стационарный высокоточный газоаналитический блок, оснащенный высокотемпературными средствами отбора и высокотемпературным газоанализатором;
- эталонный аналитический блок для периодической градуировки;
- блок обработки информации;
- система генерации осушенного воздуха.

Метрологические характеристики ВЭТ приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Метрологические характеристики ВЭТ для испытаний АИС для контроля выбросов

Наименование величины	Компонент	Диапазон измерений, (Y)	Доверительные границы относительной погрешности (при P=0,95), * %
Молярная доля	оксид азота NO	от 7 до 40 млн ⁻¹ включ.	± (6,42 - 0,06·Y)
		св. 40 до 150 млн ⁻¹ включ.	± (4,54-0,014·Y)
		св. 150 до 3800 млн ⁻¹	± 2,5
	диоксид азота NO ₂	от 5 до 25 млн ⁻¹ включ.	± (6,5-0,1·Y)
		св. 25 до 100 млн ⁻¹ включ.	± (4,50-0,02·Y)
		св. 100 до 1000 млн ⁻¹	± 2,5
	оксид углерода CO	от 8 до 80 млн ⁻¹ включ.	± (3,111-0,014·Y)
		св. 80 до 8000 млн ⁻¹ включ.	± 2,0
	диоксид серы SO ₂	от 3 до 18 млн ⁻¹ включ.	± (6,4-0,13·Y)
		св. 18 до 70 млн ⁻¹ включ.	± (4,6-0,03·Y)
		св. 70 до 1750 млн ⁻¹	± 2,5

Продолжение таблицы 1.2

Наименование величины	Компонент	Диапазон измерений, (Y)	Доверительные границы относительной погрешности (при P=0,95), * %
Молярная доля	хлористый водород HCl	от 1,2 до 30 млн ⁻¹ включ.	± (6,15-0,09·Y)
		св. 30 до 300 млн ⁻¹ включ.	± (3,65-0,004·Y)
		св. 300 до 3000 млн ⁻¹	± 2,5
	фтористый водород HF	от 2 до 10 млн ⁻¹ включ.	± (6,9-0,44·Y)
		св. 10 до 100 млн ⁻¹	± 2,5
	аммиак NH ₃	от 6 до 25 млн ⁻¹ включ.	± (6,6-0,1·Y)
		св. 25 до 130 млн ⁻¹ включ.	± (4,36-0,014·Y)
		св. 130 до 660 млн ⁻¹	± 2,5
	метан CH ₄	от 14 до 140 млн ⁻¹ включ.	± (3,11-0,008·Y)
		св. 140 до 140000 млн ⁻¹	± 2,0
	диоксид углерода CO ₂	от 1 % до 20 % включ.	± (3,08-0,08·Y)
		св. 20 % до 50 %	± 1,5
	вода H ₂ O	от 1 до 10 % включ.	± (5,28-0,28·Y)
		св. 10 % до 40 %	± 2,5
	кислород O ₂	от 1 % до 5 % включ.	± (2,25-0,25·Y)
		св. 5 % до 25 %	± 1,0
Массовая концентрация	оксид азота NO	от 10 до 50 мг/м ³ включ.	± (6,5-0,05 ·Y)
		св. 50 до 200 включ.	± (4,5-0,01·Y)
		св 200 до 5000 мг/м ³	± 2,5

Окончание таблицы 1.2

Наименование величины	Компонент	Диапазон измерений, (Y)	Доверительные границы относительной погрешности (при P=0,95), * %
	диоксид азота NO ₂	от 10 до 50 мг/м ³ включ.	$\pm (6,5-0,05 \cdot Y)$
		св. 50 до 200 мг/м ³ включ.	$\pm (4,5-0,01 \cdot Y)$
		св. 200 до 2000 мг/м ³	$\pm 2,5$
	оксид углерода CO	от 10 до 100 мг/м ³ включ.	$\pm (3,1-0,01 \cdot Y)$
		св. 100 до 10000 мг/м ³	$\pm 2,0$
Массовая концентрация	диоксид серы SO ₂	св. 10 до 50 мг/м ³ включ.	$\pm (6,5-0,05 \cdot Y)$
		св. 50 до 200 мг/м ³ включ.	$\pm (4,5-0,01 \cdot Y)$
		св. 200 до 5000 мг/м ³	$\pm 2,5$
	хлористый водород HCl	от 2 до 50 мг/м ³ включ.	$\pm (6,10-0,052 \cdot Y)$
		св. 50 до 500 г/м ³ включ.	$\pm (3,6-0,0022 \cdot Y)$
		св. 500 до 5000 мг/м ³	$\pm 2,5$
	фтористый водород HF	от 2 до 10 мг/м ³ включ.	$\pm (6,9-0,44 \cdot Y)$
		св. 10 до 100 мг/м ³	$\pm 2,5$
	аммиак NH ₃	от 5 до 20 мг/м ³ включ.	$\pm (6,7-0,13 \cdot Y)$
		св. 20 до 100 мг/м ³ включ.	$\pm (4,4-0,02 \cdot Y)$
		св. 100 до 500 мг/м ³	$\pm 2,5$
	метан CH ₄	от 10 до 100 мг/м ³ включ.	$\pm (3,1-0,01 \cdot Y)$
		св. 100 до 10000 мг/м ³	$\pm 2,0$

* соответствуют относительной расширенной неопределенности U при коэффициенте охвата k=2.

Примечание – значения молярной доли компонента могут быть пересчитаны в значения объемной доли и массовой концентрации компонента и обратно в соответствии со стандартом ГОСТ Р 8.974 [23].

Контроль выбросов автотранспорта [109, 110, 111, 112]. Известно, что при эксплуатации один легковой автомобиль выделяет в атмосферу в год около 800 кг оксида углерода, 200 кг углеводородов и 40 кг оксидов азота [113, 114]. Поэтому, значительный рост количества автотранспортных средств (далее – ТС) в РФ за последние 25-30 лет (см. рисунок 1.2) резко обострил экологическую ситуацию особенно в крупных городах страны.



Рисунок 1.2 – Динамика изменения числа единиц автотранспорта в РФ за период 1995-2023 гг.

Основными направлениями уменьшения негативного влияния выбросов ТС является комплекс мер, среди которых переход к более экологическим видам топлива, таким как газомоторное (включая сжиженные и сжатые углеводороды, а также, в перспективе, водород) и топливо из возобновляемых источников (например, биометан, биодизель и этанол), отличающиеся пониженными по сравнению с традиционными топливами выбросами загрязняющих веществ, совершенствование конструкций автомобилей с традиционными двигателями [115, 116, 117] для обеспечения соответствия требованиям экологических классов Евро-5 или Евро-6, увеличение количества автотранспорта с гибридными или электрическими энергетическими установками и т.п.

Таблица стандартов, по которой определяют принадлежность транспортного средства к тому или иному экологическому классу, была утверждена в рамках Женевской конвенции о дорожном движении. В данный момент существует следующие экологические классы:

– Евро-0. Он был принят в большинстве стран ЕС в 1988 году. Допускал наличие в выхлопных газах углеводородов, оксидов азота и углерода, а также нерегламентированное количество твердых частиц.

– Евро-1. В ЕС этот стандарт был утвержден в 1992 году. Евро-1 регулировал содержание оксидов углеводорода, углеводородов и оксидов азота в выхлопных газах автомобилей, работающих на бензине и дизеле. Требования были недостаточно жесткими, поэтому уже спустя 3 года в ЕС было принято решение перейти на следующий экостандарт.

– Евро-2. Был введен на территории ЕС в 1995 году. Согласно требованиям стандарта количество вредных веществ должно было быть уменьшено более чем на 65%. На территории нашей страны Евро-3 был введен только в 2005 году.

– Евро-3. На территории ЕС стандарт был введен в 1999 году, а в России – в 2008 году. Допустимое количество вредных веществ в этой редакции было снижено на 40% по сравнению с Евро-2.

– Евро-4. Один из самых распространенных стандартов отечественных транспортных средств. Евро-4 был принят в ЕС в 2005 году, а в России – на 8 лет позже. Объемы выбросов в этом стандарте были дополнительно понижены еще на 40% по сравнению с Евро-3.

– Евро-5. Актуальный стандарт, который в данный момент действует на территории стран Европы (с 2008 года) и России (с 2016 года). Углеводороды – не более 0,05 г/км, оксид углерода — до 0,8 г/км и оксид азота — до 0,06 г/км.

– Евро-6. Это первый экостандарт, который не применим к машинам на дизельном топливе. В России идет подготовка к переходу на Евро-6, но сроки реализации этих планов пока неизвестны.

Немаловажную роль в этом комплексе мер также играет контроль за техническим состоянием ТС, позволяющий выявить и вывести из эксплуатации или не допустить до эксплуатации новые ТС, в отработавших газах которых содержание загрязняющих веществ превышает установленные нормативы.

Перечень контролируемых загрязняющих веществ в отработавших газах и соответствующие нормативы для различных типов автотранспортных средств для нашей страны установлен Техническим регламентом Таможенного союза от 09.12.2011 № 018/2011 [118]. Требования, установленные в Техническом регламенте, соответствуют требованиям международных документов в этой области, а именно Правилам ООН № 83 и № 49 [119, 120]. Необходимо отметить, что эти документы регламентируют испытания колесных ТС в части соблюдения нормативов выбросов загрязняющих веществ в различных аспектах: Правила № 83 – в условиях эксплуатации ТС при использовании различных видов топлив, а Правила № 49 при эксплуатации ТС, оснащенных различными типами двигательных установок. Поэтому процедуры испытаний, приведенные в указанных документах, имеют свою специфику, а нормативы выбросов выражены в различных единицах: для Правил № 83 в единицах массы загрязняющих веществ в выбросах на 1 км пробега (в условиях имитации движения ТС в

различных режимах при испытаниях на специальном динамометрическом стенде – см. таблицу 1.1), для Правил № 49 в единицах массы загрязняющих веществ выбросов на 1 кВт мощности двигателя (см. таблицу 1.2).

Согласно этим документам к контролируемым загрязняющим веществам в отработавших газах относятся оксид углерода (CO), углеводороды (HC – общие, отдельно определяют метан CH₄), оксиды азота (NO_x. в пересчете на диоксид азота NO₂), дисперсные частицы и аммиак (NH₃ – только для Правил № 49). Кроме того, подлежит измерению содержание диоксида углерода (CO₂) и кислорода (O₂), которые необходимы для расчета значения коэффициента избытка воздуха, отражающего отношение массы воздуха, поступившей в цилиндр двигателя, к количеству воздуха, теоретически необходимому для полного сгорания поданного в цилиндр топлива, а также содержание паров воды для приведения результатов измерений содержания компонентов загрязняющих веществ к состоянию сухого газа.

Кроме общих нормативов выбросов загрязняющих веществ отдельно установлены требования в отношении содержания загрязняющих веществ в воздухе обитаемого помещения транспортного средства [121] (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Нормативы по содержанию загрязняющих веществ в воздухе обитаемого помещения транспортного средства

Вредное загрязняющее вещество	Предельная концентрация загрязняющих веществ в воздухе обитаемого помещения транспортного средства, мг/м ³	Типы двигателей для транспортных средств, в отношении которых осуществляется проверка
оксид углерода CO	5,0	1, 2, 3, 4, 5
диоксид азота NO ₂	0,2	1, 2, 3, 4, 5
оксид азота NO	0,4	1, 2, 3, 4, 5
метан CH ₄	50	3, 5
углеводороды предельные C ₂ H ₆ – C ₇ H ₁₆	50	1, 2, 3
формальдегид CH ₂ O	0,035	3, 4, 5
<i>Примечания: типы двигателей, указанные в таблице:</i> <i>1 – двигатели с принудительным зажиганием, работающие на бензине;</i> <i>2 – двигатели с принудительным зажиганием, работающие на сжиженном нефтяном газе (СНГ);</i> <i>3 – двигатели с принудительным зажиганием, работающие на компримированном природном газе (КПГ);</i> <i>4 – двигатели с воспламенением от сжатия (дизели);</i> <i>5 – двигатели с воспламенением от сжатия, работающие на смешанном топливе (дизельное топливо и КПГ).</i>		

Номенклатура загрязняющих веществ, подлежащих проверке, зависит от установленного на транспортном средстве типа двигателя и применяемого топлива (см. таблицу 1.3).

Требования к процедурам и средствам измерений для определения соответствия ТС общим нормативам по выбросам загрязняющих веществ в РФ определены в Приложении Г межгосударственного стандарта ГОСТ 33997 [122].

Для проверки отработавших газов ТС экологических классов 4 и выше с принудительным зажиганием, изготовленных после 01.01.2013 г., применяют четырехканальные газоанализаторы, обеспечивающие измерение содержания оксида углерода (CO), углеводородов (CH), диоксида углерода (CO₂) и кислорода (O₂) и соответствующие по метрологическим характеристикам приборам класса 00; 0.

Для проверки отработавших газов ТС экологических классов 2, 3, 4 с принудительным зажиганием применяют четырехканальные газоанализаторы, обеспечивающие измерение содержания CO, CH, CO₂ и O₂ и соответствующие по метрологическим характеристикам приборам классов 00; 0; I.

Для проверки отработавших газов ТС, не оснащенных системами нейтрализации, допускается променять газоанализаторы, обеспечивающие измерение содержания CO и соответствующие по метрологическим характеристикам приборам классов I; II.

Для измерения содержания CO, CH, CO₂ в отработавших газах применяют газоанализаторы непрерывного действия, реализующие методы инфракрасной спектроскопии, а для измерения содержания O₂ – электрохимический датчик.

Метрологические характеристики газоанализаторов должны соответствовать требованиям, указанным в таблицах 1.4 и 1.5.

Таблица 1.4 – Требования к диапазонам измерений

Класс прибора	Диапазон измерений, объемная доля			
	CO, %	CO ₂ , %	O ₂ , %	CH, млн ⁻¹
00; 0; I	0-5	0-16	0-21	0-2000
II	0-7	-	-	-

Таблица 1.5 – Требования к пределам погрешности измерений

Класс	Погрешность	Пределы допускаемой погрешности			
		CO	CO ₂	O ₂	CH
00	Абсолютная	± 0,02%	± 0,3%	± 0,1%	± 4 млн ⁻¹
	Относительная	± 5%	± 5%	± 5%	± 5%

Окончание таблицы 1.5

Класс	Погрешность	Пределы допускаемой погрешности			
		CO	CO ₂	O ₂	CH
0	Абсолютная	± 0,03%	± 0,5%	± 0,1%	± 10 млн ⁻¹
	Относительная	± 5%	± 5%	± 5%	± 5%
I	Абсолютная	± 0,06%	± 0,5%	± 0,1%	± 12 млн ⁻¹
	Относительная	± 5%	± 5%	± 5%	± 5%
II	Абсолютная	± 0,2%	-	-	-
	Относительная	± 6%	-	-	-

Контроль атмосферного воздуха на содержание парниковых газов. Второй, ставшей особо актуальной к настоящему времени измерительной задачей при анализе атмосферного воздуха в области экологии, является определение содержания так называемых «парниковых» газов, получивших свое название вследствие особенностей этих веществ взаимодействия с электромагнитным излучением: прозрачностью в видимом диапазоне и с высоким поглощением в среднем и дальнем инфракрасном диапазонах. Эти свойства, в совокупности с наблюдаемым переизлучением накопленной энергии, приводят к нарушению баланса тепловой энергии, получаемой и излучаемой поверхностью нашей планеты, что проявляется в т.н. «парниковом» эффекте. Считается [123, 124, 125, 126, 127], что именно увеличение выбросов парниковых газов антропогенного происхождения обуславливает тренд увеличения среднегодовой температуры на планете, ведущей к глобальным негативным климатическим изменениям.

К основным газам, проявляющим парниковый эффект, относятся следующие газы и газообразные компоненты: водяной пар, диоксид углерода, метан, оксид азота, озон, галогенированные углеводороды (фреоны). Среди этих веществ наибольший вклад в антропогенное загрязнение атмосферного воздуха вносят диоксид углерода, метан и оксиды азота, что связано прежде всего с широким использованием в качестве топлива углеводородного сырья. В этой связи международным сообществом были разработаны меры по сокращению выбросов парниковых газов (главным образом, CO₂ и CH₄) и переходу в средне- и долгосрочной перспективе к углероднейтральной экономике. Под этим термином понимается достижение нулевого баланса выбросов и поглощений парниковых газов, что, в свою очередь, предполагает, как уменьшение использования традиционного углеводородного сырья, так и интенсификацию перехода на альтернативные и возобновляемые источники энергии. Эти меры были сформулированы в Парижском соглашении по климату 2015 г. [125] и подтверждены на саммите

глав государств, посвященном экологической проблематике, прошедшем в октябре 2021 г. В Указе Президента Российской Федерации от 18 июня 2024 г. № 529 «Об утверждении приоритетных направлений научно-технологического развития и перечня важнейших наукоемких технологий» адаптация к изменениям климата, сохранение и рациональное использование природных ресурсов отнесено к одной из семи приоритетных направлений научно-технологического развития страны [48, 49, 50].

Переход к углероднейтральной экономике, помимо использования комплекса технических, технологических и экономических мер, в частности, предусматривает получение достоверной и международно-признанной информации о содержании основных парниковых газов в атмосферном воздухе.

По сути, проблема определения содержания парниковых газов в атмосферном воздухе имеет два аспекта: установление содержания парниковых газов в результате антропогенного фактора (первая измерительная подзадача) и определение баланса выделения и поглощения парниковых газов в условиях естественных процессов, протекающих в различных экосистемах (вторая измерительная подзадача). Каждая из этих измерительных подзадач имеет свои особенности, как в выборе методов достижения результатов, так и средств метрологического обеспечения.

Так, при необходимости прямых измерений содержания парниковых газов в выбросах различных технологических процессов в соответствии с *первой подзадачей* используются средства измерений, аналогичные тем, что применяются для измерений различных загрязняющих веществ в промышленных выбросах.

Требования к прямым измерениям содержания парниковых газов в промышленных выбросах, практически ничем не отличаются от требований к измерениям при периодическом или непрерывном контроле загрязняющих веществ в выбросах, в том числе и с использованием АИС.

В документе Межправительственной группы экспертов по изменению климата ООН (IPCC UN) «Руководящие принципы национальных инвентаризаций парниковых газов» [128] отмечается, что наилучшими методами измерения выбросов парниковых газов являются официальные стандартизованные методы, прошедшие апробацию в условиях реальных действующих предприятий. При этом, использование средств и методов, обеспечивающих метрологическую прослеживаемость результатов измерений к государственным первичным эталонам, позволяет получать данные по выбросам парниковых газов, согласованные не только на национальном, но и на международном уровне.

В таблице 1.6 приведены рекомендуемые значения расширенной неопределенности единичного измерения для уровня достоверной вероятности 95 %, и диапазонов при измерении

содержания основных парниковых газов – N_2O , CH_4 и CO_2 с помощью АИС. Эти сведения позволяют оценить пригодность имеющегося парка АИС, установленных на различных источниках загрязнений, для определения выбросов парниковых газов.

Таблица 1.6 – Рекомендуемые показатели точности измерений содержания парниковых газов с помощью АИС

Диапазон измерений содержания парниковых газов, массовая концентрация ^а , мг/м ³ (объемная доля ^б , %)	Относительная расширенная неопределенность единичного измерения (при $P = 95 \%$), % ($k = 2$)
Оксид азота (I)	
0 – 100 ^а	30
100 – 250 ^а	20
Метан	
0 – 250 ^а	20
250 – 2000 ^а	10
Диоксид углерода	
0 – 5 ^б	20
5 – 20 ^б	10

Вторая измерительная подзадача при контроле парниковых газов – определение баланса выделения и поглощения парниковых газов в условиях естественных экосистем, является значительно более сложной как в методологическом плане, так и с технической стороны используемых для этих целей СИ.

Исследования по установлению баланса выбросов и поглощений парниковых газов в природной среде являются особо актуальными для Российской Федерации, имеющей обширнейшие земельные территории, покрытые разнообразной растительностью. В этой связи политика нашей страны в области контроля климатических изменений естественным образом должна учитывать потенциальные возможности поглощающей способности лесов и иных экосистем (сельхозугодий, болот, растительных массивов степей и т.д.), расположенных в различных природно–климатических зонах. Поэтому цели в контроле климатических изменений в России, сформулированные в Указе Президента Российской Федерации от 04.11.2020 г. № 666 [130], определены следующим образом: «обеспечить к 2030 году сокращение объема выбросов парниковых газов до 70 % относительно уровня 1990 года с учетом максимально возможной поглощающей способности лесов и иных экосистем и при условии устойчивого и сбалансированного социально-экономического развития».

Для измерений потоков климатически активных газов между атмосферой и подстилающей поверхностью используется метод турбулентной пульсации или вихревой ковариации (Eddy Covariance – *англ.*), основанный на высокоскоростных и высокоточных измерениях значимых параметров перемещения воздушных масс и содержания газовых компонентов [131].

В методе используется дорогостоящее оборудование, поскольку требуется проводить непрерывные измерения очень незначительных флуктуаций концентраций газовых компонентов, плотности воздуха и температуры, происходящих в результате быстропротекающих турбулентных пульсаций воздушных масс. Кроме того, для расчета переносимых потоков газовых компонентов необходимо применение сложного математического аппарата. Тем не менее, этот метод в настоящее время не имеет альтернативы при определении потоков парниковых газов в реальных условиях.

Оборудование для пульсационных измерений устанавливается на метеорологических мачтах на выбранных однородных участках с однородным рельефом и структурой растительности. В комплект оборудования входят средства измерений скорости воздушного потока, набор метеорологических датчиков (температуры, давления), газоанализаторы закрытого или открытого типа для высокоточных и высокоскоростных измерений содержания компонентов парниковых газов. Метод измерения – недисперсионная инфракрасная спектроскопия с использованием твердотельного лазерного диода в качестве источника излучения и термически регулируемого детектора из селенида свинца.

В таблице 1.7 приведены типичные метрологические характеристики одного из таких приборов, производства компании LiCor (США).

Таблица 1.7 – Характеристики газоанализаторов LiCor, для непрерывных автоматических измерений определения потоков парниковых газов методом турбулентных пульсаций

	CO ₂	H ₂ O	CH ₄
Измерения на частоте >10 Гц	до 20 Гц		до 40 Гц
Разрешение на 10 Гц	0,11 млн ⁻¹	0,0047 ‰	5 млрд ⁻¹
Диапазон измерений, мас. доля, млн ⁻¹ (молярной доли, ‰)	(0 – 3000) млн ⁻¹	(0 – 60) ‰	(0 – 50) млн ⁻¹
Диапазон рабочих температур, °С	от -25 до +50		
Диапазон рабочего давления, кПа	20 – 120		50 – 110

Для метрологического обеспечения этих измерений необходимы СО [132, 133, 134], по своим характеристикам соответствующие составу и диапазонам измерений, приведенным в таблице.

Помимо метода турбулентной пульсации для определения интегрального выделения/поглощения парниковых газов используется метод экспозиционных камер (закрытого типа). Принцип этого метода основан на измерении содержания компонента парникового газа в замкнутом объеме камеры – устройства с открытым нижним основанием, размещаемым на исследуемой растительной поверхности. Камеры могут оснащаться либо автономным газоанализатором, либо устройствами пробоотбора для последующего анализа образцов в лабораторных условиях.

Определение происхождения товарных продуктов топливного назначения. Получение и рост производства сжиженного газомоторного топлива привел к тому, что на рынке сжиженных энергоносителей наблюдается присутствие двух практически химически идентичных продуктов: сжиженного природного газа (СПГ) и биометана. Это определяет актуальность задачи надежной идентификации происхождения этих продуктов, в том числе и для целей налогового администрирования, поскольку во многих странах существуют преференции для производителей энергоресурсов, полученных из альтернативных источников.

К таким надежным, приводящим к статистически значимым результатам отличия продуктов биологического происхождения от ископаемого углеводородного сырья, относятся методы определения их компонентного состава (для биометана) и определения соотношения стабильных изотопов углерода (^{12}C и ^{13}C) (для биометана и биодизеля) [135, 136]. Если первая группа методов основана на классических методах газо-жидкостного хроматографического анализа, то для определения соотношения изотопов углерода, применяются хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения и метод лазерной спектроскопии внутрирезонаторного затухания.

Основу более простого и доступного метода хроматографического анализа идентификации природы происхождения анализируемого продукта составляет тот факт, что особенности биогенеза при получении биопродуктов, приводят к значительным различиям в содержании в конечном продукте минорных углеводородных компонентов тяжелее пропана. Согласно опубликованным данным [137], природный газ термогенной природы (т.е. получившийся в результате пиролиза погребенного органического вещества на больших глубинах без участия микробиологических процессов) имеет в своем составе значительно бóльшую долю этана и пропана в сравнении с газами, которые образуются в процессе микробиологических процессов. Таким образом, молекулярное соотношение в первом приближении может быть использовано для установления различий между микробиологическим и термогенным метаном. Принято считать, что газовый состав с молекулярным соотношением $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3) < 100$, характерен для термогенных газов, а газовые составы с $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3) > 1000$ имеют микробиологическое происхождение. Промежуточные значения молекулярных соотношений в интервале (от 100 до 1000) характерны для смешанных составов (микробиологического и термогенного) газов. Поэтому состав СО ГС в БД, использующихся для контроля аналитического оборудования, должен обеспечивать надежное и достоверное определение содержания малых количеств углеводородов C_3+ .

Вышеприведенный критерий представляет несомненный интерес с точки зрения идентификации биометана, поскольку получение такой характеристики биометана не представляет методических сложностей и не требует сложной аналитической техники.

Тем не менее, этот критерий не позволяет давать безальтернативную оценку происхождения биометана, особенно в промежуточном интервале значений $C_1/(C_2+C_3)$. Помимо критерия $C_1/(C_2+C_3)$ используется значение δ , характеризующее изменение изотопного соотношения стабильных изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

Известно, что несмотря на то, что изотопы одного и того же элемента обладают практически одинаковыми химическими свойствами, во многих случаях в результате определенных химических и физических процессов возникает так называемый изотопный эффект, заключающийся в небольшом изменении изотопного состава атомов конечного продукта по сравнению с составом атомов исходных веществ. Эти вариации очень малы и для их количественной оценки был предложен параметр (δ):

$$\delta = [(R_{\text{пробы}}/R_{\text{стандарта}}) - 1] \cdot 10^3, \text{‰} \quad (1.1)$$

где R – отношение количеств двух измеряемых изотопов атомов пробы и стандартного вещества, соответственно.

Определение изотопных соотношений стабильных изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, ‰) широко используется для установления химизма происхождения природного газа [138]. Общее правило изотопного фракционирования изотопов углерода при реализации углеродного цикла на Земле состоит в том, что участие в этом процессе живых организмов ведет к обогащению продуктов реакций соединениями с относительно большим содержанием легкого изотопа ^{12}C вследствие так называемого кинетического изотопного эффекта и, следовательно, приводит к меньшим (с учетом знака) значениям $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, ‰. Конкретные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ для природного газа установлены на основании анализа большого количества экспериментальных данных. Было показано [137], что для метана термогенного происхождения обычно характерны изотопные соотношения ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) более минус 50 ‰. Для природного газа, получившегося в результате микробиологических процессов в относительно неглубоких слоях, характерны значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ менее минус 50 ‰. Реальный природный газ различных месторождений зачастую имеет смешанную природу образования и, соответственно промежуточные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$. Для метана из биогаза, который получается при анаэробном микробиологическом процессе разложения биомассы под воздействием бактерий класса метаногенов в течение короткого времени должны быть характерны значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ присущие для природного газа микробиологического или смешанного происхождения.

1.2.2 Проблемы промышленности и газоаналитические измерения

Среди измерительных задач в обширной области контроля газообразных сред в промышленности можно выделить задачи по контролю состава газов и газовых смесей с целью оценки качества товарной продукции или исходного сырья для процессов переработки, с целью оптимизации параметров различных технологических процессов с участием газов, с целью

обеспечения безопасности при работе с вредными и пожаро–взрывоопасными газовыми компонентами и пр. Традиционно бóльшая часть таких газоаналитических задач сосредоточена в топливно-энергетическом комплексе (ТЭК), включающем нефтяную и газовую отрасли, целью которых является получение разнообразных продуктов из ископаемого углеводородного сырья. Процесс получения товарных продуктов при использовании углеводородного сырья – нефти и газа состоит из нескольких этапов: добыча сырья, его транспортировка к местам переработки, нефте- и газопереработка с получением товарных продуктов, их хранение и дальнейшее использование. Каждый этап сопровождается газоаналитическими задачами, имеющими свои цели и особенности. Отличительной особенностью развития ТЭК в современных условиях является разработка энергосберегающих технологий получения продуктов нового поколения, характеризующихся меньшей экологической нагрузкой при их использовании, увеличение эффективности использования углеводородного сырья, улучшение условий труда персонала и повышение техносферной безопасности производства. Все это закономерно ведет к необходимости модернизации средств метрологического обеспечения газоаналитических измерений, используемых в ТЭК для решения вышеуказанных задач.

Следует отметить, что традиционные газоаналитические задачи по контролю качества товарного природного газа в последние годы претерпели значительные изменения [139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146], обусловленные уточнением и, отчасти, ужесточением требований к параметрам такой продукции в связи с гармонизацией международных и отечественных нормативно-технических документов в этой области и увеличением объемов нефтяного попутного газа, использующегося в качестве добавок в транспортируемый природный газ. Последнее обстоятельство связано с мероприятиями, предпринятыми Правительством РФ, в связи с проблемой неквалифицированного использования нефтяными компаниями попутного нефтяного газа (ПНГ). В России ежегодно по официальным данным извлекается около 55 млрд. м³ ПНГ. Из них до недавнего времени порядка 20-25 млрд. м³ сжигалось на месторождениях в факельных установках. Такое положение дел было признано абсолютно нетерпимым и в 2012 г. вышло Постановление Правительства РФ [147], устанавливающее экономический механизм стимулирования утилизации ПНГ в качестве ценного химического продукта. При этом простейший выход из сложившейся ситуации был найден в добавлении собранного ПНГ к товарному природному газу [148, 149, 150, 151, 152], что обусловило расширение номенклатуры контролируемых углеводородных компонентов.

Требования к составу товарного природного газа, предусматривают определение содержания углеводородов C₆₊, в некоторых случаях вплоть до количественного определения углеводородов с числом атомов углерода до 40, расширение номенклатуры контролируемых серосодержащих соединений (включающей, помимо сероводорода и метилмеркаптана, тяжелые

тиолы и сульфиды), инертных газов (He, Ar), тяжелых металлов (в частности, Hg) [153, 154]. Еще большим количеством контролируемых компонентов, разнообразием номенклатуры и широтой диапазонов их содержания характеризуются газообразные продукты нефтепереработки и нефтехимии. Анализ заявок от предприятий этой отрасли показывает, что существует потребность в выпуске СО ГС в БД углеводородных смесей, содержащих от 5 до 50 индивидуальных компонентов.

Введение в действие в период 2010-2014 гг. комплекса отечественных стандартов, гармонизированных с международными стандартами ИСО, потребовало проведения организационных и технических мероприятий, основным из которых явилось обеспечение рабочих лабораторных и потоковых хроматографов, предназначенных для контроля состава природного газа, соответствующими СО ГС в БД для градуировки и поверки аналитического оборудования [155, 156, 157, 158, 159, 160].

Эта задача была решена организацией выпуска СО двух типов, а именно СО состава имитаторов природного газа (СО-ИПГ) и СО состава природного газа магистрального (СО-ПГМ) [161, 162, 163].

СО-ИПГ являются имитаторами состава природного газа и представляют собой многокомпонентные искусственные газовые смеси, изготавливаемые в баллонах под давлением с использованием специальной газосмесительной аппаратуры и чистых веществ и аттестуемые на комплексах аналитической аппаратуры рабочих эталонов 1-го разряда методом компарирования с эталонами сравнения.

В отличие от СО-ИПГ, СО-ПГМ создаются на основе проб магистрального природного газа путем их аттестации на комплексах хроматографической аппаратуры рабочих эталонов 1-го разряда методом компарирования с использованием эталонов сравнения [164, 165, 166, 167, 168].

Возможность создания СО на основе проб магистрального природного газа, отобранных в баллоны-пробоотборники, подтверждена положительными результатами многолетних исследований стабильности состава таких проб, проведенных ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» совместно с ОАО «Газпром» [169, 170, 171, 172, 173, 174].

Основными условиями, обеспечивающими стабильность компонентного состава СО-ПГМ, являются: правильный выбор пробоотборников, соблюдение режимов пробоотбора, допустимое содержание водяного пара и сернистых соединений. Требования к процедурам отбора проб магистрального природного газа и их аттестации в качестве СО-ПГМ установлены в разработанных технических условиях ТУ 0271-045-02566450-2008 [175].

Создание СО-ПГМ позволило решить задачи упрощения и удешевления технологии процесса выпуска за счет исключения стадии приготовления газовой смеси заданного состава, повышения оперативности реагирования в случае изменения состава газа. Выпуск СО-ПГМ в

непосредственной близости к химико-аналитическим лабораториям, обеспечивающим контроль качества природного газа [176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188], приводит к снижению затрат на транспортирование.

Развитие технологий добычи углеводородного сырья и интенсификация процессов его глубокой переработки закономерно ведет к расширению номенклатуры как видов углеводородного сырья, так и продуктов его переработки. Так, в последние годы на рынке появились относительно новые виды сырья, транспортировка и переработка по традиционным технологиям которых затруднена [189]. Речь в первую очередь идет о газовых конденсатах – продуктах газо- и нефтедобычи, представляющих собой сложные смеси жидких углеводородов (от пентанов и выше) и растворенных в них низкомолекулярных углеводородных и так называемых «постоянных» газов (азота, кислорода, аргона, диоксида углерода, и пр.) [190, 191, 192, 193]. Газоконденсатный флюид является метастабильной в нормальных термобарических условиях газожидкостной смесью. Поэтому перед транспортировкой на переработку сырой газовый конденсат непосредственно на промысле подвергают разделению на газовую фазу (метан или метан и этан при более глубокой сепарации) и нестабильный газовый конденсат (НГК). Далее осуществляют транспортировку НГК по конденсатопроводу на завод, где осуществится его дальнейшая стабилизация и фракционирование на продукты первичной переработки, которые в свою очередь перерабатывают в товарные продукты [194, 195].

Для метрологического обеспечения потоковых хроматографов требуется применение стандартных образцов нестабильного газового конденсата, соответствующих характеристикам реальной среды. Это достигается применением специализированных баллонов, обеспечивающих необходимые термобарические условия для постоянства фазового равновесия многокомпонентной газо-жидкостной смеси [196, 197, 198, 199, 200].

Воспроизведение и передача единиц содержания компонентов нестабильного газового конденсата, а также продуктов его переработки осуществляется с помощью СО ГС в БД, приготовленным гравиметрическим методом из чистых газов, чистых жидких и твердых веществ. Аттестацию СО ГС в БД проводят по процедуре приготовления с верификацией хроматографическим методом без предварительного разгазирования пробы, что обеспечивает исключение составляющих неопределенности, обусловленных процедурами разгазирования, сбора и измерения объема газа дегазации, сбора и измерения объема дегазированного конденсата. Для приготовления используются специализированные баллоны постоянного давления поршневого типа, выпускаемые отечественной промышленностью по техническим условиям ТУ 3695-001-20810646-2010 [201] и обеспечивающие постоянство фазового равновесия газо-жидкостных смесей. В ходе процедуры приготовления используются специальные программы расчета фазового равновесия многокомпонентных газовых и газо-жидкостных смесей.

Примером эффективного использования потенциала природного газа как источника ценных продуктов, являются производство получения инертных газов, в частности гелия. На современных предприятиях газопереработки получают концентрат гелия, служащий сырьем для производства чистых газов, вплоть до He марки 6.0 по ТУ 0271-001-45905715-02 «Гелий газообразный (сжатый) высокой чистоты» [202] (таблица 1.8). Указанные продукты востребованы в различных областях – от медицины до производства средств микроэлектроники. Контроль качества этой продукции осуществляется методами хроматографии, для градуировки которых требуются соответствующие СО, прослеживаемые к ГПЭ.

Таблица 1.8 – Физико-химические показатели по ТУ 0271-001-45905715-02 «Гелий газообразный (сжатый) высокой чистоты»

Показатель	Гелий газообразный высокой чистоты		
	марка 6.0	марка 5.5	марка 5.0
Объемная доля гелия [He]*, %, не менее	99,9999	99,9995	99,999
Объемная доля водорода [H ₂], %, не более	0,000005	0,00003	0,00005
Объемная доля азота [N ₂], %, не более	0,000045	0,0002	0,0002
Объемная доля O ₂ +Ar, %, не более	0,000015	0,00005	0,0001
Объемная доля CO ₂ +CO, %, не более	0,00001	0,00005	0,0001
Объемная доля углеводородов, в пересчете на метан, %, не более	0,00001	0,00002	0,00005
Объемная доля неона [Ne], %, не более	0,000015	0,0001	0,0005
Объемная доля водяных паров, %, не более	0,0002	0,0003	0,0005
* - объемная доля гелия дана в пересчете на сухое вещество			

К одному из наиболее перспективных продуктов газодобывающей отрасли относится сжиженный природный газ (СПГ), получаемый по криогенным технологиям путем охлаждения трубопроводного газа до минус 160 °С. СПГ представляет собой бесцветную жидкость без запаха, плотность которой в два раза меньше плотности воды, на 75 – 99 % СПГ состоит из метана.

СПГ хранится в специальных криоцистернах, устроенных по принципу сосуда Дьюара. Транспортируется СПГ на специализированных морских судах – танкерах, оборудованных криоцистернами. Для практического использования СПГ преобразуется в газообразное

состояние на специальных регазификационных терминалах, после чего транспортируется конечным потребителям по трубопроводам или заправляется в баллоны под давлением.

Принципиальная схема контроля метрологических характеристик СПГ при его производстве приведена на рисунке 1.3.

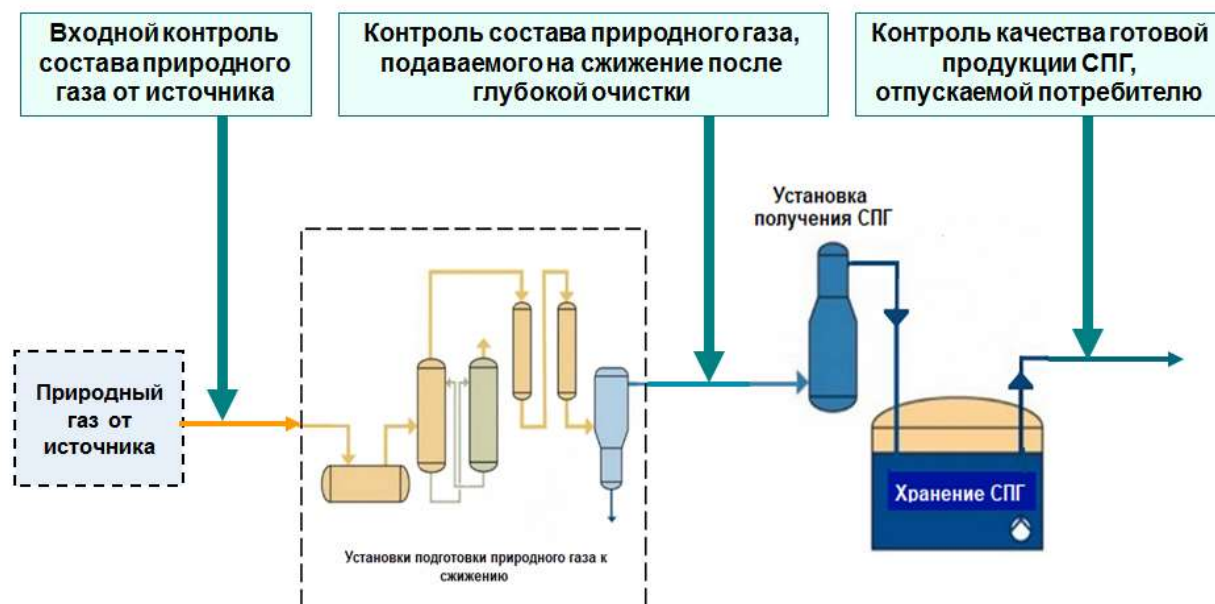


Рисунок 1.3 – Принципиальная схема контроля МХ СПГ при его производстве

В соответствии с данной схемой контроль осуществляется в три этапа: входной контроль состава природного газа, контроль состава природного газа, подаваемого на сжижение после глубокой очистки, и контроль состава газа после регазификации, перед его подачей потребителю. Все этапы контроля проводят с использованием аппаратно-программных комплексов, реализованных на базе потоковых и лабораторных хроматографов. Промежуточный контроль газа перед подачей на сжижение хотя и является технологическим, но непосредственно связан с обеспечением безопасности производства СПГ, в частности оценки рисков образования твердой фазы и возможного выхода из строя оборудования. При этом требования к составу газа перед сжижением накладывают жесткие ограничения к остаточному содержанию диоксида углерода (не более 0,0005 %), воды (не более 0,0001 %), бензола (0,0002 %), метанола (0,0001 %), азота, сероводорода и общей серы. Номенклатура и характеристики СО ГС в БД для градуировки и контроля МХ измерений аналитического оборудования определяются с учетом приведенных требований.

Также существует задача по определению состава сжиженных углеводородных газов [203, 204, 205]. Создание новых высокоэффективных технологий переработки нефтяного и газового сырья при производстве СУГ, а также обеспечение повышенных требований к качеству сжиженных углеводородов возможно только при создании надежной системы аналитического контроля на этапах производства и применения СУГ. Такая система контроля, естественно,

должна базироваться на аналитических методах определения компонентного состава, основным из которых является хроматографический метод.

К числу новых современных требований, предъявляемых к анализу компонентного состава СУГ, относится требование обязательного контроля содержания таких компонентов как непредельные углеводороды с разбивкой по количеству двойных связей и метанол.

Ужесточение требований к компонентному составу СУГ обусловлено созданием и внедрением в практику новых моделей двигателей повышенной мощности, с одной стороны, и требованиями экологии, с другой стороны. Надежный контроль качества СУГ может быть реализован только при условии создания системы метрологического обеспечения.

Основные требования к СУГ, выпускаемым в обращение и находящимся в обращении на территории стран Таможенного Союза и предназначенным для коммунально-бытового и производственного потребления в качестве топлива, а также для использования в качестве моторного топлива для автомобильного транспорта, установлены ТР ЕАЭС 036/2016 [206].

1.2.3 Проблемы техносферной безопасности и газоаналитические измерения

Одними из наиболее востребованных направлений газоаналитических измерений, определяющих безопасность широкого круга производств, является контроль воздуха рабочих зон на наличие вредных токсических компонентов и взрыво- и пожароопасных веществ. Контроль осуществляется с помощью газоанализаторов, как правило, работающих в автоматическом непрерывном режиме.

Типичной газоаналитической задачей являются контроль довзрывоопасных концентраций газо-паро-воздушных сред. Для контроля взрывоопасности применяют газоанализаторы, определяющие содержание в воздухе того или иного горючего газа, пара или их совокупности. Оценка взрыво-пожароопасности среды производится путем сопоставления полученных данных со значениями нижних концентрационных пределов распространения пламени (НКПР), которые соответствуют объемной доле горючего газа или пара в воздухе, ниже которой не образуется взрывоопасная газовая среда [207]. Шкала измерений таких приборов, как правило, градуируется в % НКПР, при этом зачастую прибор работает в режиме сигнализатора – в этом случае при достижении опасной концентрации газа, прибор передает извещение во внешние цепи, а также включает звуковое и световое оповещение, что позволяет принять своевременные меры по предотвращению развития опасной ситуации.

Принцип действия газоанализаторов основан на различных физико-химических или физических эффектах.

Наибольшее распространение в промышленности получили газоанализаторы, в основе которых лежит термохимический метод [208]. Сущность этого метода заключается в измерении теплового эффекта (дополнительного повышения температуры) от реакции окисления горючих

газов и паров на каталитически активном элементе датчика и дальнейшем преобразовании полученного сигнала.

Датчик сигнализатора, используя тепловой эффект каталитического окисления горючих газов и паров, формирует электрический сигнал, пропорциональный их концентрации с различными коэффициентами чувствительности для различных веществ.

Термохимический датчик не избирателен. Его сигнал характеризует уровень взрывоопасности, определяемый суммарным содержанием горючих газов и паров в воздушной смеси.

В случае контроля совокупности компонентов, в которой содержание отдельных, заранее известных горючих составляющих может колебаться от нуля до какой-то концентрации, возникает погрешность контроля при нормальных условиях. Этот фактор учитывается заданием границ диапазона сигнальных концентраций и допуском на их изменение – пределом допускаемой основной абсолютной погрешности срабатывания. Пределы измерения сигнализатора – это наименьшее и наибольшее значения концентрации определяемого компонента, в пределах которых сигнализатор осуществляет измерение с погрешностью, не превышающей заданную.

1.2.4 Проблемы инновационных технологий при производстве средств микроэлектроники и газоаналитические измерения

В Указе Президента Российской Федерации от 18 июня 2024 г. № 529 «Об утверждении приоритетных направлений научно-технологического развития и перечня важнейших наукоемких технологий» [49] технологии микроэлектроники и фотоники для систем хранения, обработки, передачи и защиты информации относятся к важнейшим наукоемким технологиям, развитие которых невозможно без существенного роста продукции малотоннажной химии, в частности, производства чистых и особо чистых веществ. Не случайно, производство этих веществ отнесено к важнейшим наукоемким технологиям в раздел «Сквозные технологии» вышеприведенного Указа, поскольку вещества с высокой чистотой востребованы во многих инновационных технологиях – от производства новых материалов до создания высокоэффективных лекарственных средств.

Технологии производства средств микроэлектроники включают в себя широкий спектр процессов, направленных на создание электронных компонентов с уменьшенными размерами, таких как интегральные схемы, микрочипы и датчики. Эти технологии постоянно развиваются, чтобы соответствовать требованиям к миниатюризации и увеличению сложности устройств [209, 210, 211].

Основные технологии в микроэлектронике обеспечивают целенаправленное формирование на наноразмерном уровне сложных пространственных структур с различными электрофизическими свойствами. К основным технологиям относятся:

- 1) Фотолитография - это один из основных технологических этапов, включающий в себя формирование структуры микросхемы на кремниевой пластине с использованием света и масок;
- 2) Нанесение покрытий - наряду с имплантацией, ключевая технология формирования слоев с различными электрофизическими свойствами. Включает в себя различные методы осаждения веществ, такие как химическое осаждение из паровой фазы (CVD), физическое осаждение из паровой фазы (PVD), и электрохимическое осаждение;
- 3) Внесение примесей (имплантация) - процесс внедрения примесей на атомарном уровне в полупроводниковый материал для целенаправленного изменения его электрических свойств;
- 4) Травление - процесс удаления части материала с поверхности для формирования нужных структур, различающихся электрическими свойствами;
- 5) Термическая обработка - используется для изменения свойств материалов, например, для окисления или диффузии;
- 6) Монтаж и корпусирование - завершающие этапы, на которых компоненты устанавливаются в корпус, соединяются с выводами и герметизируются.

На различных этапах производства изделий микроэлектроники используется более 270 химических веществ в жидком и газообразном состоянии.

Технологии получения полупроводниковых приборов с субмикронными слоями, основанные на осаждении тонких пленок на поверхности полупроводниковых материалов из газовой фазы (газофазная эпитаксия), отличаются относительной простотой и хорошей воспроизводимостью химических процессов, поэтому они широко применяются для производства микросхем. Эти технологии предполагают использование в качестве рабочих технологических сред газов и газовых смесей широкой номенклатуры. В типичном производственном процессе производства изделий микроэлектроники может использоваться до сорока разнообразных газов различного функционального назначения. Назначение газов в полупроводниковом производстве – создавать при выполнении отдельных операций легирующие слои, защитные, восстановительные или окислительные среды.

Критическим параметром этих рабочих газовых сред является их точно установленный химический состав, что предполагает аналитический контроль содержания примесей в малом и ультрамалом диапазоне концентраций (10^{-6} мг/м³ и менее). Кодирование промышленной чистоты газов в РФ установлено в национальном стандарте ГОСТ Р 50555-93 [212]: для 01 класса чистоты нормированное суммарное содержание примесей, выраженное в единицах массовой концентрации, составляет 0,0001 мг/м³. Принято для обозначения чистоты с ультрамалым

содержанием примесей обозначать содержание основного компонента в долевых единицах (см. таблицу 1.9).

Таблица 1.9 – Числовая маркировка чистоты газов

Обозначение	Содержание основного компонента, мол. доля, %	Содержание остаточных примесей, мол. доля, млн ⁻¹
2.0	99,0	10000
3.0	99,9	1000
3.5	99,95	500
4.8	99,998	20
5.0	99,999	10
5.5	99,9995	5
7.0	99,99999	0,1

К основным магистральным газам, применяемым в производстве средств микроэлектроники, относятся азот, аргон, гелий, синтетический воздух, водород и кислород.

Наиболее широко используемым магистральным газом является азот, который применяется:

- в качестве инертной среды в печах во время отжига;
- в качестве инертной среды в системах химического осаждения из паровой фазы на финишной стадии процесса;
- в качестве инертной среды для хранения полуфабрикатов полупроводниковых компонентов.

Сверхчистый аргон используется:

- в качестве газа-носителя для реакционно активных специальных газов;
- в качестве инертного газа для защиты поверхности полупроводниковых компонентов от примесей.

Для формирования защитной инертной среды используют также гелий и сухой (синтетический) воздух.

Для создания восстановительных химических сред используют водород.

Окислительные среды получают либо добавлением в газ-носитель паров воды, либо сухим или влажным кислородом.

Чистота магистральных газов должна соответствовать маркам 5.0 - 7.0.

Требования к чистоте газов в технологических процессах изготовления представлены в таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Чистота магистральных газов в процессах производства средств микроэлектроники

Наименование	Химическая формула	Содержание основного вещества мол. доля, не менее %	Суммарное содержание примесей, мол. доля, млн ⁻¹
Аргон	Ar	99,99990	0,95
Гелий	He	99,9995	4,5
Водород	H ₂	99,9997	2,8
Азот	N ₂	99,99999	0,1
Синтетический воздух	N ₂ +O ₂	99,9995	3,8

Общие требования к составу магистральных газов для производства средств микроэлектроники сформулированы в спецификациях SEMI [211].

Таким образом, требования, предъявляемые к чистоте магистральных газов, определяют необходимость проведения газоаналитических измерений с использованием высокоточной аппаратуры и ЭС-ЧГ, изготовленных на ГПЭ.

В качестве специальных газов при производстве средств микроэлектроники используют гидриды, оксиды и галогениды элементов III-VI групп Периодической таблицы (AsH₃, B₂H₄, BCl₃, BF₃, C₂H₂, Cl₂, ClF₃, CO, CO₂, F₂, GeH₂, H₂S, H₂Se, HBr, HCl, HF, N₂O, NF₃, NH₃, NO, PH₃, Si₂H₆, SiF₄, SiH₄, SiCl₄, WF₆ и др.).

Специальные газы используются в качестве газов-реагентов для создания в полупроводниковых пластинах защитных и разделительных слоев с необходимыми электрофизическими параметрами.

По функциональности специальные газы разделяют на следующие типы:

- легирующие газы (фосфин PH₃, арсин AsH₃, диборан B₂H₆, герман GeH₄, аммиак NH₃ и др.),
- газы, осаждающие монослой кремния (гидриды и галогениды кремния, силан SiH₄, дисилан Si₂H₆, тетрахлорид кремния SiCl₄, трихлорид кремния SiHCl₃, тетрафторид кремния SiF₄ и др.),
- газы, применяющиеся для травли поверхностного слоя полупроводниковых пластин (хлор Cl₂, фтор F₂, хлористый водород HCl и др.).

Чистота специальных газов должна соответствовать маркам 5.0 – 6.0.

Требования к чистоте некоторых специальных газов в технологических процессах изготовления средств микроэлектроники представлены в таблице 1.11.

Таблица 1.11 – Характеристика чистоты некоторых специальных газов

Наименование	Химическая формула	Содержание основного вещества, мол. доля, не менее %	Суммарное содержание примесей, мол. доля, млн ⁻¹ ,
Аммиак	NH ₃	99,998	12
Арсин	AsH ₃	99,94	533 (из них 500 млн ⁻¹ – H ₂)
Треххлористый бор	BCl ₃	99,9995 (по массе в жидкой фазе)	5 (по весу в жидкой фазе)
Трифторид бора	BF ₃	99,0	0,94 % – газы не растворимые в воде, 200 млн ⁻¹ - SiF ₄ . Остальные примеси - 28 млн ⁻¹ .
Четырехфтористый углерод	CF ₄	99,997	30, в т. ч. 20 - N ₂ , 5 - O ₂
Диборан	B ₂ H ₆	99,8	1000, из них 500 – CO ₂ , 300 – B ₄ H ₁₀ , 50 – H ₂ , 50 – N ₂
Дихлорсилан	H ₂ SiCl ₂	99	Основные примеси – другие хлорсиланы в жидкой фазе
Гексафторэтан	C ₂ F ₆	99,996	39
Хлористый водород	HCl	99,997	28
Фтористый водород	HF	99,94	525, в т. ч. 200 - водяные пары по объему
Трифторид азота	NF ₃	99,8	1000, в т. ч. CF ₄ – 500, CO – 130, N ₂ – 100, O ₂ – 100
Оксид азота (I)	N ₂ O	99,997	26, в т. ч. 10 – N ₂
Фосфин	PH ₃	99,98	181, в т. ч. 100 - H ₂ , 50 - N ₂
Силан	SiH ₄	99,994	59
Четыреххлористый кремний	SiCl ₄	99,6	Основные примеси: SiH ₂ Cl ₂ – 0,2% в жидкой фазе, SiHCl ₃ – 0,2% в жидкой фазе
Гексафторид серы	SF ₆	99,97	209, в т. ч. 100 – CF ₄
Гексафторид вольфрама	WF ₆	99,996	39, в т. ч. 20 – HF

1.3 Требования к развитию системы обеспечения единства газоаналитических измерений

Система метрологического обеспечения газоаналитических измерений начала развиваться еще с 70-х годов прошлого века. Основы отечественной метрологии газоаналитических измерений были созданы трудами таких ученых и специалистов, как Д.К. Коллеров, Д.О. Горелик, А.В. Бобылев, Л.А. Конопелько, Г.Р. Нежиховский, Е.А. Хацкевич и др. [1, 3, 5, 6, 7, 8, 9].

Необходимость применения в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений утверждённого типа, прошедших поверку [11], привела к созданию

различных средств поверки, таких как газовые смеси в баллонах под давлением (ГС в БД), содержащие определяемые газовые компоненты, источники микропотоков газов и паров (ИМ) в комплекте с термодиффузионными генераторами, генераторы газов и газовых смесей, парофазные источники газовых смесей.

Самое широкое распространение в качестве средств поверки получили ГС в БД, имеющие высокую доступность и удобство в транспортировании и применении.

Если в начале 90-х годов парк газоаналитических приборов в соответствии с государственным реестром средств измерений (СИ) СССР, а затем государственным реестром СИ РФ включал в себя, в основном, приборы для определения содержания таких компонентов, как кислород, азот, водород, оксид углерода, диоксид углерода, метан, оксид серы, оксид азота, диоксид азота, то к настоящему времени номенклатура определяемых компонентов уже превысила четыре сотни, а количество утверждённых типов автоматических и полуавтоматических и ручных, переносных и стационарных газоаналитических приборов и стационарных газоаналитических измерительных систем и других СИ в соответствии с ФИФ ОЕИ на сегодняшний день превышает 5000 типов СИ. При этом многоканальные, предназначенные для определения содержания нескольких компонентов, газоаналитические приборы, требующие оперативного обеспечения средствами поверки (оперативный контроль), только усилили роль ГС в БД. Данные типы газоаналитических приборов стали заменять ранее применяемые лабораторные химические методы анализа, что привело к резкому увеличению применения ГС в БД.

Огромная номенклатура определяемых компонентов объясняется возникающими по мере модернизации существующих предприятий и появлением новых предприятий в нефтегазовой, химической, металлургической промышленности в соответствии с потребностями науки, промышленности, экологии, социальных сфер для обеспечения технической безопасности, требований соблюдения санитарно-гигиенических норм, в том числе и в соответствии с национальными проектами, и т.д. Постоянно растущие требования к показателям контроля содержания газовых компонентов создали новые требования к эталонной базе и всей метрологической инфраструктуре.

Так, необходимость контроля примесей в высокочистых газах, используемых в микроэлектронной, космической, химической промышленности и технологичных отраслях в рамках импортозамещения (в том числе инертных газах высокой чистоты), контроля различных компонентов в природном магистральном газе, попутном нефтяном газе, газовом конденсате, сжиженных углеводородных смесях, контроля газовых компонентов в транспортных и промышленных выбросах, контроля взрывопожароопасных газов и паров, контроля загрязнения атмосферы, контроля технологических процессов (рисунок 1.4) привела к потребности в новых

газоаналитических приборах, а их разработка и применение к потребностям в новых ГС в БД с определяемыми компонентами.

Разработанная до 2010 года эталонная база, в том числе ГПЭ содержания компонентов в газовых средах, вся метрологическая инфраструктура в области газоаналитических измерений, в том числе СО ГС в БД, начала серьезно сдерживать и создавать трудности при проведении испытаний СИ в целях утверждения типа новых газоаналитических приборов, в части обеспечения их СО в качестве средств поверки, а также возможного оперативного контроля на местах их эксплуатации. В связи с постоянными запросами различных промышленных предприятий на СО ГС в БД новых видов, содержащих новые определяемые компоненты, возникла постоянная необходимость в нахождении различных несистемных подходов, которые только увеличили нарастающие противоречия.

Резкий рост количества требуемых ГС в БД для калибровки, поверки, проведения испытаний СИ и оперативного контроля на предприятии как по номенклатуре газовых компонентов, так и по количеству ГС в БД, вошел в противоречие с возможностями выпускаемых как ЭС, так и прослеживаемых к ним каждого СО ГС в БД.

Таким образом, после 2010 г. возникла безотлагательная необходимость приведения в соответствие эталонной базы и метрологической инфраструктуры в соответствие с настоящими и будущими (до 2030 г.) вызовами научных, промышленных и социальных сфер на основе создания устойчивой и способной к развитию системы с учетом метрологического обеспечения газоаналитических измерений за счет увеличения количества опорных значений, расширения диапазона воспроизведения содержания компонентов на ГПЭ, значительного увеличения применения СО 0-разряда на заводах – производителях на основе использования комплексов многофункциональных установок в составе ВЭТ, а также применения новых методов аттестации РЭ и обеспечения контроля метрологических характеристик каждого СО ГС в БД.

В связи с этим без совершенствования и разработки новых методов воспроизведения и передачи единиц содержания компонентов в газовых средах повысить невозможно. Необходимо создать устойчивую, способную к развитию систему метрологического обеспечения газоаналитических измерений.

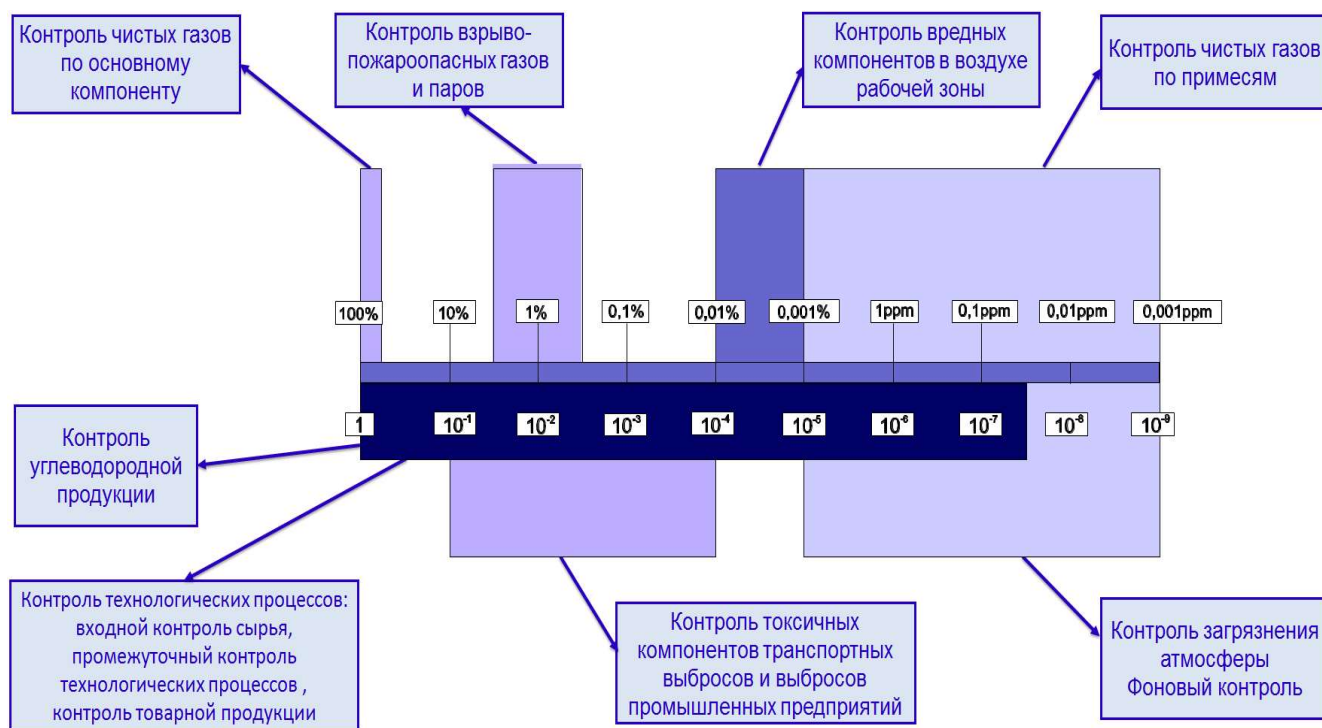


Рисунок 1.4 – Шкала воспроизводимых значений молярной доли компонентов в газовых средах

Первый Государственный первичный эталон единицы молярной доли компонентов в газовых средах ГЭТ 154-88 (ГПЭ) [213] с впервые разработанной государственной поверочной схемой 1989 года обеспечивал прослеживаемость результатов измерений небольшого количества газовых компонентов в газовой среде, определенных как приоритетных газовых компонентов (кислород, азот, водород, оксид углерода, диоксид углерода, метан, пропан, оксид серы, оксид азота, диоксид азота).

Постепенно, в связи с развитием рыночной экономики в РФ стали возникать первые частные предприятия-изготовители ГС в БД, поставляющие свою продукцию на предприятия промышленности, в научные организации и организации социальной сферы. Также, по мере развития науки, промышленности, необходимости обеспечения техносферной безопасности, экологического контроля и т.п. потребности растущих предприятий в различных типах ГС в БД стала расти. С середины 2000-х гг., в том числе в связи с реализацией стратегии национальной безопасности Российской Федерации [214, 215, 216] начался рост промышленных предприятий, научных организаций и предприятий экологического и санитарного контроля. Интенсивное развитие промышленных технологий привело к необходимости метрологического обеспечения новых измерительных задач по контролю газовых и газоконденсатных сред, содержащих такие компоненты, как алифатические, ароматические углеводороды C_1 - C_{40} , серосодержащие компоненты, в том числе химически активные вещества и др.

Развитие направлений, перечисленных выше, привело к увеличению количества предприятий-изготовителей СО ГС в БД, обеспечивающих необходимый объем выпуска СО ГС

в БД в Российской Федерации. Так, к концу 90-х гг. в Российской Федерации выпускалось тремя предприятиями в год до 15 тыс. баллонов с ГС, имеющими в составе только несколько приоритетных газовых компонентов, к 2010 г. выпускалось пятнадцатью предприятиями в год до 50 тыс. баллонов с ГС, имеющими в составе уже различную номенклатуру (около 100 компонентов) номенклатуру газовых компонентов, к 2020 г. выпускалось двадцатью предприятиями в год уже более 100 тыс. баллонов с ГС, имеющими в составе имеющими в составе расширенную номенклатуру (примерно 400 компонентов) номенклатуру компонентов, находящихся в баллоне в различном агрегатном состоянии. По сути, в течение относительно короткого времени в стране была сформирована отрасль промышленного производства больших объемов стандартных образцов состава газовых смесей для обеспечения газоаналитических измерений. Общий объем выпускаемых СО ГС в БД к 2025 году всей газовой отраслью (20 предприятий – изготовителей) составляет около 60 % от общего объема выпускаемых всех СО состава веществ в Российской Федерации, где, основными производителями являются 3-4 предприятия (согласно открытым источникам информации в сети Интернет).

При этом объем и номенклатура выпускаемых предприятиями отрасли СО ГС в БД определяется потребностью в СО как для традиционных измерительных задач (напр., контроль взрыво- пожароопасных газовых сред, периодический контроль атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны и т.п.), так и относительно новыми задачами (напр., контроль рабочих газовых сред в производстве средств микроэлектроники, контроль новых видов углеводородной продукции, серосодержащих компонентов и т.д.), что приводит к необходимости как расширения количества выпускаемых СО, так и появлению новых сложных многокомпонентных СО. Анализ динамики увеличения объемов выпуска показывает, что к 2030 г. объем выпуска СО ГС в БД данной отраслью составит более 200 тыс. баллонов с ГС. При этом доля сложных многокомпонентных ГС в общем объеме выпуска будет также увеличена. Все это объективно ведет к необходимости совершенствования существующей эталонной базы, включая первичные эталоны, как верхнего звена иерархической цепи передачи единицы, так и методы передачи от ГПЭ эталонным установкам (ЭУ), с помощью которых осуществляется выпуск СО ГС в БД на предприятиях - изготовителях. На сегодня количество ЭУ составляет около 150 единиц, на базе которых сформированы эталонные комплексы аппаратуры в статусе вторичных и рабочих эталонов общим количеством 35 единиц. Разработанные методики аттестации эталонов включают обязательное использование ЭС, выпуск которых осуществляется на ГПЭ и их количество, и номенклатура зависит от выпускаемых СО ГС в БД с помощью ЭУ. Таким образом, можно разделить ЭС на «контрольные» и «технологические»: «контрольные» ЭС применяются для аттестации ЭУ, а «технологические» ЭС применяются непосредственно при выпуске каждого СО ГС в БД на ЭУ.

Учитывая, что при проведении измерений на ЭУ реализуется метод компарирования, то количество необходимых для выпуска СО ГС в БД «технологических» ЭС измеряется тысячами.

Таким образом, возникают задачи как по разработке методов и средств передачи единиц содержания компонентов от ГПЭ к ЭУ предприятий-изготовителей, обеспечивающих существенное уменьшение используемых «технологических» транспортируемых ЭС, так и по исследованию возможности проведения удалённой аттестации ЭУ предприятий-изготовителей для уменьшения «контрольных» транспортируемых ЭС.

Чтобы оценить все сложности в изготовлении одного экземпляра СО ГС в БД и оценки всего объема выпуска всей отраслью СО ГС в БД, было введено понятие вида ГС в БД. Вид ГС в БД представляет собой ГС, которая охарактеризована комплексом следующих показателей: количество и номенклатура определяемых компонентов, газ-разбавитель, содержание определяемых компонентов с учетом допуска на их приготовление, точностные показатели, а также давление в баллоне, объем баллона, тип применяемого баллона, обработки его внутренней поверхности и тип вентиля баллонного. При этом в баллоне может находиться сложная многокомпонентная среда, в которой все компоненты находятся либо в газообразном состоянии (газовая среда), либо могут находиться в газообразном и жидком состоянии (газоконденсатная среда). В первом случае баллон представляет собой сосуд одно-горловой из одного из следующих материалов: алюминиевые сплавы, нержавеющая сталь (цельнометаллические и металлокомпозитные), углеродистая сталь и легированная сталь. Во втором случае, для газоконденсатной среды -продукта газо- и нефтедобычи, представляющие собой сложные смеси жидких углеводородов (от пентанов и выше) и растворенных в них низкомолекулярных углеводородных и постоянных газов, применяются другие типы баллонов. Для метрологического обеспечения состава отобранных проб (нестабильного газового конденсата (НГК), стабильного газового конденсата (СГК), сжиженных углеводородов (СУГ), широкой фракции лёгких углеводородов (ШФЛУ)) применяют СО состава, объединенные общим понятием «Стандартные образцы состава искусственных смесей на основе сжиженных углеводородных газов и жидких углеводородов». СО данного типа представлены в баллонах двух типов:

- а) в баллонах постоянного давления поршневого типа вместимостью от 0,2 до 8 дм³;
- б) в баллонах из алюминиевых сплавов или нержавеющей стали (в том числе баллоны с лейнером из нержавеющей стали) вместимостью от 0,1 до 50 дм³ одно-горловых, оборудованных двух-портовыми вентилями с устройствами сифонного типа, или двух-горловых (при отсутствии в составе компонентов: O₂, N₂, CO, CO₂).

Учитывая, что любое изменение параметра, характеризующего вид ГС в БД приводит к появлению нового вида ГС в БД встал вопрос обеспечения качества серийно выпускаемых всех видов ГС в БД (с количеством определяемых компонентов более 400) всеми предприятиями.

Остро встала проблема метрологического обеспечения промышленного производства СО ГС в БД больших объемов, при этом объём постоянно нарастает, причем не только за счет увеличения спроса на имеющуюся номенклатуру СО ГС в БД, но и в первую очередь за счет появления новых задач на новые СО ГС в БД.

Для разрешения постоянно возникающих противоречий между ограниченным выпуском ЭС, являющихся основным средством передачи единицы от ГПЭ, и постоянным увеличением номенклатуры и количества промышленно выпускаемых СО ГС в БД, возникла задача совершенствования воспроизведения и передачи единиц содержания компонентов и контроля прослеживаемости промышленно выпускаемых СО ГС в БД различных видов. Таким образом, необходимо как создание ГПЭ нового поколения, так и создание системы метрологического обеспечения газоаналитических приборов в Российской Федерации с учетом роста промышленных предприятий, научных организаций и предприятий экологического и санитарного контроля [66, 67].

Для систематизации всех видов ГС в БД с различными определяемыми компонентами с целью оптимизации воспроизведения и передачи единиц содержания компонентов и возможности контроля МХ каждого СО ГС в БД, выпускаемого всей отраслью, была проведена работа по делению на группы ГС в БД, учитывающие особенности физико-химических свойств более 400 компонентов и оптимальные методы их анализа (таблица 1.12).

Таблица 1.12 – Группы газовых смесей

Группы газовых смесей	Определяемые компоненты в составе газовых смесей
1 Газовые смеси и чистые газы на основе инертных и постоянных газов (бинарные и многокомпонентные)	Аргон (Ar), оксид углерода (CO), диоксид углерода (CO ₂), водород (H ₂), гелий (He), криптон (Kr), азот (N ₂), неон (Ne), кислород (O ₂), ксенон (Xe) и др.
2 Газовые смеси на основе углеводородных газов (бинарные и многокомпонентные)	Метан (CH ₄), этан (C ₂ H ₆), пропан (C ₃ H ₈), н-декан (C ₁₀ H ₂₂), пропан (C ₃ H ₈), циклопропан (C ₃ H ₆), н-бутан (C ₄ H ₁₀), н-пентан (C ₅ H ₁₂), дициклопентадиен (C ₁₀ H ₁₂), цикlopentan (C ₅ H ₁₀), метилциклопентан (C ₆ H ₁₂) и др.
3 Газовые смеси, содержащие ароматические углеводороды (бензол, метил-, этил- и винилбензол, о-, м- и п- ксилолы)	Бензол (C ₆ H ₆), метилбензол (C ₇ H ₈), этилбензол (C ₈ H ₁₀), винилбензол (C ₈ H ₈), ксилолы ((CH ₃) ₂ C ₆ H ₄), толуол (C ₇ H ₈)
4 Смеси сжиженных углеводородных газов (СУГ)	Метан (CH ₄), этан (C ₂ H ₆), этен (C ₂ H ₄), пропан (C ₃ H ₈), пропилен (C ₃ H ₆), 1-бутен (C ₄ H ₈), изобутен (изо-C ₄ H ₈), бутадиен (C ₄ H ₆), транс-2-бутен (trans-C ₄ H ₈), цис-2-бутен (cis-C ₄ H ₈), 1-пентен (C ₅ H ₁₀), метанол (CH ₃ OH) и др.

Окончание таблицы 1.12

Группы газовых смесей	Определяемые компоненты в составе газовых смесей
5 Газовые смеси, содержащие химически активные газы, кроме газовых смесей с серосодержащими соединениями	Хлористый водород (HCl), фтористый водород (HF), хлор (Cl ₂), диоксид азота (NO ₂), моносилан (SiH ₄), хлорид кремния (SiCl ₄), трифторид азота (NF ₃), цианистый водород (HCN), карбонилхлорид (COCl ₂) и др.
6 Газовые смеси с серосодержащими соединениями	Карбонилсульфид (COS), сероводород (H ₂ S), диоксид серы (SO ₂), метилмеркаптан (CH ₃ SH), этилмеркаптан (C ₂ H ₅ SH), дисульфид углерода (CS ₂), диэтилсульфид (C ₄ H ₁₀ S), тиофен (C ₄ H ₄ S), диметилдисульфид (C ₂ H ₆ S ₂), диэтилдисульфид (C ₄ H ₁₀ S ₂), метилмеркаптан (CH ₃ SH) и др.
7 Газовые смеси с кислород- и азотсодержащими соединениями	Оксид этилена (C ₂ H ₄ O), метилформиат (C ₂ H ₄ O ₂), ацетальдегид (C ₂ H ₄ O), метилацетат (C ₃ H ₆ O ₂), 2-бутанон (C ₄ H ₈ O), винилацетат (C ₄ H ₆ O ₂), тетрагидрофуран (C ₄ H ₈ O), этилацетат (C ₄ H ₈ O ₂), диметиловый эфир (C ₂ H ₆ O), пропиональдегид (C ₃ H ₆ O), этанол (C ₂ H ₅ OH), аммиак (NH ₃), монооксид азота (NO), диоксид азота (NO ₂), цианистый водород (HCN), ацетонитрил (C ₂ H ₃ N), монометиламин (CH ₅ N), диметиламин (C ₂ H ₇ N), триметиламин (C ₃ H ₉ N), акрилонитрил (C ₃ H ₃ N), пропионитрил (C ₃ H ₅ N) и др.
8 Газовые смеси с галогенсодержащими компонентами (в том числе хладоны)	Хлороводород (HCl), фтороводород (HF), хлор (Cl ₂), карбонилхлорид (COCl ₂), хлорид кремния (SiCl ₄), изофлуран (C ₃ H ₂ ClF ₅ O), севофлуран (C ₄ H ₃ F ₇ O), десфлуран (C ₃ H ₂ F ₆ O), хлорбензол (C ₆ H ₅ Cl), тетрахлорметан (CCl ₄), хлортрифторметан (CClF ₃), тетрафторметан (CF ₄), хлорметан (CH ₃ Cl), гексафторэтан (C ₂ F ₆), винилхлорид (C ₂ H ₃ Cl), хлорэтан (C ₂ H ₅ Cl) и др.
9 Газовые смеси изотопного состава	Изотопы ¹² CO ₂ и ¹³ CO ₂ и соотношения изотопов δ ¹³ C _{VPDB} , изотопы Kr

Группа включает ГС с компонентами, обладающими физико-химическими свойствами, позволяющими их изготавливать и хранить в баллоне под давлением, с учетом их взаимодействия с другими определяемыми компонентами, измерять содержание определяемых компонентов на аппаратуре, обладающей наилучшими точностными характеристиками, избирательностью и наилучшей чувствительностью к данному компоненту, а также с учетом особенности выпуска СО ГС в БД на эталонных установках (ЭУ) предприятий – производителей. Такое деление на группы позволило разработать ЭС – СО ГС в БД согласно группам в

таблице 1.12, и рассмотреть возможность обеспечения контроля МХ каждого СО внутри каждой группы ГС.

Выводы по Главе 1, постановка цели и задач исследований

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

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

Таким образом, сформулирована цель и задачи исследования.

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

Задачи исследования:

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

2 Разработать требования и провести теоретические и экспериментальные исследования по созданию ГПЭ нового поколения, обеспечивающего воспроизведение единиц содержания компонентов, охватывающих все основные определяемые компоненты, в том числе химически

активные и углеводородные компоненты, соответствующих потребностям промышленности, науки и социальной сфере.

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

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

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

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

2 СОЗДАНИЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Государственный первичный эталон (ГПЭ) нового поколения, который должен отвечать потребностям промышленности, науки и социальных сфер Российской Федерации, начал создаваться с 2010 года [14].

Востребованность ГПЭ в областях промышленности:

- химическая и нефтехимическая промышленность,
- машиностроение и металлообработка,
- топливная промышленность,
- электроэнергетика и т.д.

в части:

- контроля вредных компонентов в воздухе рабочей зоны [68, 217],
- контроля технологических процессов: входной контроль сырья, промежуточный контроль, контроль товарной продукции,
- контроля токсичных компонентов транспортных выбросов и выбросов промышленных предприятий [103, 118],
- контроля загрязнения атмосферы и фоновый контроль [66, 67],
- контроля метрологических характеристик природного газа и попутного нефтяного газа, сжиженных углеводородных газов [161, 176],
- контроля взрывопожароопасных газов и паров.

Одним из главных противоречий, которое необходимо разрешить в рамках данных исследований, является невозможность существующей эталонной базы, и в первую очередь ГПЭ, обеспечить растущую потребность в новых опорных значениях на основе воспроизведения единицы содержания новых газовых компонентов, соответствующих новым технологическим процессам, новым задачам контроля окружающей среды и т.п.

Для разрешения данного противоречия необходимо создать ГПЭ нового поколения [32], обеспечивающий:

- увеличение комплекса опорных значений определяемых компонентов,
- расширение воспроизведения единиц содержания определяемых компонентов.

Увеличение комплекса опорных значений связано, в первую очередь, с необходимостью воспроизведения единиц содержания углеводородных компонентов в различных сочетаниях, галогенсодержащих компонентов, в первую очередь хладонов, серосодержащих компонентов, в том числе химически активных, и т.д.

Соответствующие определяемые компоненты в смесях, разделенные на группы газовых смесей, представлены в таблице 1.12.

Расширение диапазона воспроизведения единиц содержания определяемых компонентов связано с необходимостью:

- измерений единиц содержания примесей в высокочистых газах, используемых в микроэлектронной, космической, химической промышленности и технологичных отраслях (в первую очередь инертные газы высокой чистоты He, H₂, N₂, O₂, Kr).
- воспроизведения единиц содержания химически активных компонентов в широком диапазоне не смотря на их высокую агрессивность и соответствующую коррозию материалов (стенки баллонов, вентилей и газовых линий в аналитической аппаратуре).

Кроме того, есть некоторые специальные газоаналитические задачи, такие как измерение содержания O₃, горючих и взрывоопасных компонентов в смеси, измерение отношения изотопов ¹²C / ¹³C, которые также вошли в комплекс воспроизводимых опорных значений.

Таким образом, общее количество определяемых компонентов насчитывает более 400 единиц. Учитывая многообразие определяемых компонентов (см. таблицу 1.12), новый ГПЭ должен включать многофункциональные эталонные установки, которые могут решать различные задачи:

- определение чистоты веществ, в том числе химически активных веществ,
- приготовление гравиметрических ГС,
- приготовление ГС с использованием источника микропотока газов и паров (ИМ),
- обеспечение верификации с целью отбора образцов ГС для изготовления ЭС,
- специальные задачи: генерирование ГС с содержанием O₃, горючих и взрывоопасных компонентов, приготовление ГС с отношением изотопов ¹²C / ¹³C [28, 136].

Структурно-операционная схема воспроизведения единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах с помощью ГПЭ нового поколения представлена на рисунке 2.1 [218].

Для решения поставленной задачи была усовершенствована физико-математическая модель воспроизведения единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, сформированы комплексы многофункциональных установок, реализующих усовершенствованную физико-математическую модель в своей части, исследованы метрологические характеристики комплексов с учетом выявленных всех источников неопределенности. Определены МХ всех установок, входящих в состав комплексов, и установлены МХ воспроизведения единиц содержания компонентов на ГПЭ в целом.



Рисунок 2.1 – Структурно-операционная схема воспроизведения единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах

2.1 Усовершенствованная физико-математическая модель воспроизведения единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах

Рассмотрим перечень операций, исследованных и усовершенствованных с целью расширения диапазона воспроизведения ГПЭ.

2.1.1 Определение чистоты вещества

Определение чистоты осуществляется путем измерения содержания примесей на аналитической аппаратуре с последующим расчетом основного компонента по измеренным значениям молярной доли примесей с применением метода массового баланса [219]:

$$x_B = 100 - \left(\sum_{i=1}^n x_i + \sum_{j=1}^m x_j \right) \quad (2.1)$$

где x_B – молярная доля основного компонента В в чистом газе (или веществе), %; x_i – измеренное значение молярной доли i -го примесного компонента, %; x_j – молярная доля j -го примесного компонента, соответствующая $1/2$ предела обнаружения, %.

Для определения количества и содержания примесей, которые необходимо определить в чистом газе, был проведен анализ чистого газа со значениями содержания примесных компонентов на наименьшем уровне. Были выбраны технологические чистые газы у лучших производителей, проведена оценка примесей в них и разработана методика по определению чистоты веществ с измерением примесных компонентов в них.

Для определения чистоты химически активного вещества исследован и применен способ разбавления исходного чистого вещества путем изготовления гравиметрической газовой смеси (первая ступень изготовления):

$$x_B^{чг} = 100 - K_{раз} \cdot \sum_{i=1}^n x_i^{см} \quad (2.2)$$

$$K_{раз} = \frac{100}{x_B^{см}}, \quad (2.3)$$

где $x_B^{см}$ – молярная доля основного компонента В в газовой смеси после разбавления (изготовление на первой ступени), %; $x_i^{см}$ – молярная доля i-го примесного компонента в газовой смеси после разбавления, %; $K_{раз}$ – коэффициент разбавления чистого газа.

Для реализации различных методов анализа содержания примесей, которые имеют различные физико-химические свойства, в чистом веществе (чистом газе) разработаны требования к многофункциональной аппаратуре, удовлетворяющей требованиям по измерению примесей с учетом предела обнаружения, чувствительности и селективности к примесям, на базе которых формируется комплекс аппаратуры по определению чистоты веществ.

2.1.2 Приготовление гравиметрических газовых смесей

Приготовление осуществляется путем смешения исходных чистых веществ (чистых газов) и чистого газа - как газа-разбавителя определенной чистоты, в соотношении, которое определяется путем измерения массы каждого компонента после его дозирования в баллон (или в другую емкость), с последующим обязательным проведением верификации гравиметрических газовых смесей. Приготовление гравиметрической газовой смеси является многоступенчатой процедурой с обязательным изготовлением не менее двух гравиметрических газовых смесей на каждой ступени приготовления с обязательной верификацией [33, 220, 221].

Приготовление газовых смесей в баллонах под давлением гравиметрическим методом осуществляется с использованием высокоточных равноплечих газовых весов с различной максимальной нагрузкой в комплекте с гирями высокого класса точности, а также компаратора массы для взвешивания жидкостей. При взвешивании на газовых весах следует использовать метод Менделеева, при котором обеспечивается постоянная нагрузка на каждое плечо весов в процессе взвешивания при последовательном дозировании каждого компонента изготавливаемой газовой смеси. Весы подбираются с учетом значения наибольшей допускаемой нагрузки для обеспечения возможности приготовления гравиметрических газовых смесей в баллонах различной вместимости от 1 до 40 дм³.

Требования к метрологическим и техническим характеристикам гравиметрической аппаратуры приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Требования к гравиметрической аппаратуре

Наименование средств измерений	Значение характеристики
Компаратор массы: - наибольшая допускаемая нагрузка, г; - цена деления отсчетного устройства, мг	41000 2
Набор гирь (1 г – 5 кг)	класс точности E2
Весы равноплечие газовые - наибольшая допускаемая нагрузка, кг; - диапазон измерений массы, г - цена деления отсчетного устройства, мг	20 5 - 2000 1
Весы равноплечие газовые - наибольшая допускаемая нагрузка, кг; - диапазон измерений массы, г - цена деления отсчетного устройства, мг	25 5 - 2500 1
Весы равноплечие газовые - наибольшая допускаемая нагрузка, кг; - диапазон измерений массы, г - цена деления отсчетного устройства, мг	100 20 - 10000 5

В соответствии с требованиями, приведенными в таблице 2.1, создана гравиметрическая установка для приготовления газовых смесей, в которую вошли компаратор массы, комплект гирь, уникальные весы с различной максимальной нагрузкой (от 20 до 100 кг), базирующиеся на специальном фундаменте.

Молярная доля определяемого компонента в приготовленной смеси равна отношению количества вещества определяемого компонента в приготовленной смеси к общему количеству вещества приготовленной смеси [222]. Это отношение тождественно равно отношению количества вещества определяемого компонента в одном грамме приготовленной смеси к количеству вещества приготовленной смеси в одном грамме приготовленной смеси. Для удобства использования выражений при реализации программного обеспечения, осуществляющего автоматический расчет молярной доли и неопределенности молярной доли определяемого компонента в приготовленной смеси (Приложение Б), молярная доля определяемого компонента далее рассчитывается как отношение количества вещества определяемого компонента в одном грамме приготовленной смеси к количеству вещества приготовленной смеси в одном грамме приготовленной смеси.

В таком случае расчёт молярной доли определяемого компонента x_B в приготовленной гравиметрическим методом газовой смеси производится по формуле:

$$x_B = \frac{\sum_{l=1}^{N^{чГ}} (x_{Bl} \cdot n'_l)}{n'} \quad (2.4)$$

где n'_l - количество вещества в l -ого чистого газа в одном грамме приготовленной смеси, моль/г, n' – количество вещества приготовленной смеси в одном грамме приготовленной смеси, моль/г, n'_l и n' рассчитываются в соответствии выражениями:

$$n' = \sum_{l=1}^{N^{чГ}} n'_l \quad (2.5)$$

$$n'_l = \frac{\omega_l^{чГ}}{M_l^{чГ}} \quad (2.6)$$

$$M_l^{чГ} = \sum_{j=1}^{N_l^{np}} (x_{j,l}^{np} \cdot M_{j,l}^{np}) + M_l^{осн} \cdot \left(1 - \sum_{j=1}^{N_l^{np}} x_{j,l}^{np} \right) \quad (2.7)$$

где $N^{чГ}$ – количество чистых газов, использованных при приготовлении газовой смеси на данном этапе приготовления, N_l^{np} – количество примесей в l -ом чистом газе, x_{Bl} – молярная доля определяемого компонента в l -ом чистом газе, $\omega_l^{чГ}$ – массовая доля l -ого чистого газа в газовой смеси, которая рассчитывается в соответствии с выражениями, приведенными далее; $M_{j,l}^{np}$ – молярная масса j -ой примеси в l -ом чистом газе, г/моль, $x_{j,l}^{np}$ – молярная доля j -ой примеси компонента в l -ом чистом газе, г/моль, $M_l^{осн}$ – молярная масса основного компонента в l -ом чистом газе, г/моль.

При учете абсорбции определяемого компонента стенками баллона [223, 224, 225, 226, 227, 228, 229] выражения (2.4) и (2.5) примут вид:

$$x_B = \frac{\sum_{l=1}^{N^{чГ}} (x_{Bl} \cdot n'_l) + n_B'^{онрААЧГ}}{n'} \quad (2.8)$$

$$n' = \sum_{l=1}^{N^{чГ}} n'_l + n_B'^{онрААЧГ} \quad (2.9)$$

где n'_l - количество вещества в l -ого чистого газа в одном грамме приготовленной смеси, моль/г, n' – количество вещества приготовленной смеси в одном грамме приготовленной смеси, моль/г, $n_B'^{онрААЧГ}$ - количество вещества определяемого компонента абстрактного абсолютно чистого газа в одном грамме приготовленной смеси, моль/г;

$$n_B^{'опрААЧГ} = \frac{\omega_B^{опрААЧГ}}{M_B} \quad (2.10)$$

где $\omega_B^{опрААЧГ}$ – массовая доля абстрактного абсолютно чистого газа (~100 % чистого вещества) – определяемого компонента, M_B – молярная масса определяемого компонента, г/моль.

Молярная доля определяемого компонента в l -ом чистом газе рассчитывается следующим образом:

- если определяемый компонент является основным для l -ого чистого газа, то

$$x_{Bl} = 1 - \sum_{j=1}^{N_{j,l}^{np}} x_{j,l}^{np} \quad (2.11)$$

- если определяемый компонент является $j_l^{опр}$ -ой примесью в l -ом чистом газе, то

$$x_{Bl} = x_{j_l^{опр},l}^{np} \quad (2.12)$$

- для других случаев

$$x_{Bl} = 0 \quad (2.13)$$

Стандартная неопределенность молярной доли определяемого компонента в газовой смеси [230, 231, 232] рассчитывается по формуле:

$$u(x_B) = \sqrt{\sum_{l=1}^{N_{ЧГ}} \sum_{j=1}^{N_{j,l}^{np}} \left(\left(\frac{\partial x_B}{\partial x_{j,l}^{np}} \right)^2 \cdot u(x_{j,l}^{np})^2 \right) + \sum_{w=1}^{N_{доз}} \left(\left(\frac{\partial x_B}{\partial m_w} \right)^2 \cdot u(m_w)^2 \right)} \quad (2.14)$$

где $N_{рез}^{доз}$ – общее количество дозирования при приготовлении конечной газовой смеси, включая дозирования в промежуточные смеси, используемые при приготовлении конечной газовой смеси, $u(m_w)$ – стандартные неопределённости масс доз, рассчитанные при приготовлении конечной

газовой смеси, коэффициенты влияния $\frac{\partial x_B}{\partial m_w}$ рассчитываются в соответствии с выражениями,

приведенными далее, коэффициенты влияния $\frac{\partial x_B}{\partial x_{j,l}^{np}}$ рассчитываются по формуле:

$$\frac{\partial x_B}{\partial x_{j,l}^{np}} = \frac{n_l}{n} \cdot \left(SX_{j,l} + (M_{j,l}^{np} - M_l^{очн}) \cdot \frac{(x_B - x_{Bl})}{M_l^{ЧГ}} \right) \quad (2.15)$$

где SX_{k_l} – величина, определяющаяся следующими условиями: $SX_{j,l} = 1$, если компонент j -ой примеси в l -ом чистом газе является определяемым (j -ой примесь в l -ом чистом газе является встречной), $SX_{j,l} = -1$, если определяемый компонент является основным для l -ого чистого газа и $SX_{j,l} = 0$ для других случаев.

При учете абсорбции определяемого компонента стенками баллона стандартная неопределенность молярной доли определяемого компонента в газовой смеси рассчитывается по формуле:

$$u(x_B) = \sqrt{\sum_{l=1}^{N^{ИЧГ}} \sum_{j=1}^{N_l^{np}} \left(\left(\frac{\partial x_B}{\partial x_{j,l}^{np}} \right)^2 \cdot u(x_{j,l}^{np})^2 \right) + \sum_{w=1}^{N^{доз}} \left(\left(\frac{\partial x_B}{\partial m_w} \right)^2 \cdot u(m_w)^2 \right) + \sum_{m=1}^{N^{Hcm}} \left(\left(\frac{\partial x_B}{\partial m_{Bm}^{abc}} \right)^2 \cdot u(m_{Bm}^{abc})^2 \right)} \quad (2.16)$$

где $u(m_{Bm}^{abc})$ – стандартная неопределенность массы определяемого компонента абсорбированной стенками баллона при приготовлении m -той смеси (промежуточной или конечной), коэффициенты влияния $\frac{\partial x_B}{\partial m_{Bm}^{abc}}$ рассчитываются в соответствии с выражениями приведенными далее.

Массовая доля l -го чистого газа на текущем этапе приготовления рассчитывается по формуле:

$$\omega_l^{ЧГ} = \frac{\sum_{v=1}^{N_{ТЭ}^{доз}} m_v \cdot \omega_{l,v}^{ЧГ}}{\sum_{v=1}^{N_{ТЭ}^{доз}} m_v} \quad (2.17)$$

где $N_{ТЭ}^{доз}$ – количество дозированных на текущем этапе приготовления смесей, $\omega_{l,v}^{ЧГ}$ – массовая доля v -ого чистого газа в v -ой дозируемой на текущем этапе приготовления смеси, m_v – масса v -ой дозированной смеси на текущем этапе приготовления, г. $\omega_{l,v}^{ЧГ} = 1$, если v -я дозированная на текущем этапе смесь – l -й чистый газ. Для промежуточной смеси, приготовленной на предыдущих этапах, $\omega_{l,v}^{ЧГ}$ рассчитывается на предыдущих этапах, при чем $\omega_{l,v}^{ЧГ} = 0$, если в v -ой дозированной на данном этапе приготовления смеси l -й исходный чистый газ отсутствует.

При учете абсорбции определяемого компонента стенками баллона выражение для $\omega_l^{ЧГ}$ примет вид:

$$\omega_l^{ЧГ} = \frac{\sum_{v=1}^{N_{ТЭ}^{доз}} m_v \cdot \omega_{l,v}^{ЧГ}}{\sum_{v=1}^{N_{ТЭ}^{доз}} m_v - m_B^{abc}} \quad (2.18)$$

где m_B^{abc} – масса абстрактного абсолютно чистого газа – определяемого компонента, описывающая массу поглощенного определяемого компонента стенками баллона, г.

Массовая доля абстрактного абсолютно чистого газа будет рассчитываться по формуле:

$$\omega^{AA\text{ЧГ}} = \frac{\sum_{v=1}^{N_{T3}^{\text{доз}}} m_v \cdot \omega_v^{AA\text{ЧГ}} - m_B^{abc}}{\sum_{v=1}^{N_{T3}^{\text{доз}}} m_v - m_B^{abc}} \quad (2.19)$$

где $\omega_d^{AA\text{ЧГ}}$ – массовая доля абстрактного абсолютного чистого газа в d -ой дозируемой на текущем этапе приготовления смеси, для дозируемого ЧГ $\omega_d^{opr AA\text{ЧГ}} = 0$.

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

$$\frac{\partial x_B}{\partial m_w} = \sum_{l=1}^{N_{\text{ЧГ}}} \left(\frac{\partial x_B}{\partial \omega_l^{\text{ЧГ}}} \cdot \frac{\partial \omega_l^{\text{ЧГ}}}{\partial m_w} \right) \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial x_B}{\partial \omega_l^{\text{ЧГ}}} = \frac{(x_B - x_{Bl})}{M_l^{\text{ЧГ}} \cdot \left(\sum_{t=1}^{N_{\text{ЧГ}}} \frac{\omega_t^{\text{ЧГ}}}{M_t^{\text{ЧГ}}} \right)} \quad (2.21)$$

Производные $\frac{\partial \omega_l^{\text{ЧГ}}}{\partial m_w}$ дозируемых на текущем этапе смесей (для всех $m_w \in m_v$) вычисляются по формуле:

$$\frac{\partial \omega_l^{\text{ЧГ}}}{\partial m_w} = \frac{\partial \omega_l^{\text{ЧГ}}}{\partial m_v} = \frac{(\omega_{l,v}^{\text{ЧГ}} - \omega_l^{\text{ЧГ}})}{\sum_{v=1}^{N_{T3}^{\text{доз}}} m_v} \quad (2.22)$$

Производные $\frac{\partial \omega_l^{\text{ЧГ}}}{\partial m_w}$ для дозируемых на всех предыдущих этапах приготовления смесей (для всех $m_w \notin m_v$) вычисляются по рекуррентной формуле:

$$\frac{\partial \omega_l^{\text{ЧГ}}}{\partial m_w} = \frac{\sum_{v=1}^{N_{T3}^{\text{доз}}} m_v \cdot \frac{\partial \omega_{l,v}^{\text{ЧГ}}}{\partial m_w}}{\sum_{v=1}^{N_{T3}^{\text{доз}}} m_v} \quad (2.23)$$

Для химически активных газов существует проблема абсорбции определяемого компонента стенками баллона. Большая часть данной проблемы решается предварительной подготовкой и пассивацией баллона, который будет использоваться для приготовления смеси.

Для оценки возможности использования данного типа баллонов для приготовления смесей с конкретным определяемым компонентом проводятся исследования данного типа баллона.

Суть исследований заключается в перепуске смеси из баллона с приготовленной смесью баллона-родителя в несколько (не менее трех) исследуемых баллонов — баллонов-потомков. Перепуск должен производиться через пассивированную смесью из баллона-родителя газовую систему с минимальным объемом. Перед закрытием вентилей баллонов необходимо дождаться выравнивания температуры баллона родителя и баллонов-потомков [233, 234, 235].

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

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

$$|x_{Bi}^{\text{пот}} - x_B^{\text{род}}| \leq \frac{U(x_{\text{ЭС}})}{3}, \text{ для } i=1 \dots N^{\text{пот}}, \quad (2.24)$$

где $U(x_{\text{ЭС}})$ – относительная расширенная неопределённость ЭС, %, $k=2$.

Если установлено, что для данного определяемого компонента предварительная подготовка и пассивация баллона не исключают абсорбцию определяемого компонента, ниже предложен метод определения количества вещества или массы определяемого компонента стенками баллона при расчете молярной доли.

Метод также основан на последовательном перепуске смеси из баллона с заранее приготовленной смесью баллона-родителя в несколько исследуемых баллонов-потомков. Т. е. из баллона-родителя смесь перепускается в первый исследуемый баллон-потомок. Далее смесь из первого исследуемого баллона-потомка перепускается во второй исследуемый баллон-потомок и так далее. Использование каждого нового баллона-потомка позволяет в два раза увеличить точность определения количества вещества или массы определяемого компонента, абсорбируемого стенками исследуемых баллонов [223].

Можно принять, что абсорбция [233, 236] определяемого компонента при приготовлении промежуточных смесей, используемых при приготовлении баллона - родителя пренебрежимо мала, так как, содержание определяемого компонента в промежуточных смесях превышает содержание определяемого компонента в баллоне - родителе как минимум на порядок.

Если по аналогии с [233] производить разбавление, соединяя баллоны напрямую через пассивированную трубку малого объема, с предварительным вакууммированием данного объема, то можно считать верным следующее предположение. Так как при перепуске смесь в обоих баллонах и трубке после стабилизации температуры будет обладать одинаковыми температурой, давлением, составом и коэффициентом сжимаемости, то количество вещества смеси находящегося в первом баллоне, во втором баллоне и в перепускной трубке будет пропорционально объёму первого баллона, второго баллона и трубки соответственно. В этом случае отношение количества вещества смеси, перепущенной в баллон-потомок из баллона-родителя f_1 будет определяться выражением:

$$f_1 = \frac{V_{61И}}{V_{6P} + V_{61И} + V_{TP}} \quad (2.25)$$

где V_{6P} – объём баллона-родителя, дм^3 , $V_{61И}$ – объём 1-го исследуемого баллона, дм^3 , V_{TP} – объём перепускной трубки, дм^3 .

Отношение количества вещества смеси, перепущенной из баллона-потомка в следующий баллон потомок f_{2+} объемом $V_{62+И}$ будет определяться выражением:

$$f_{2+} = \frac{V_{62+И}}{V_{61И} + V_{62+И} + V_{TP}}, \quad (2.26)$$

где $V_{62+И}$ – объём следующего баллона-потомка, дм^3 .

Пусть в баллоне-родителе по расчёту находится n_{B0} молей определяемого компонента, а общее количество смеси будет равно n_0^Σ молей. Тогда молярная доля определяемого компонента в баллоне-родителе x_{B0} будет равна:

$$x_{B0} = \frac{n_{B0}}{n_0^\Sigma} \quad (2.27)$$

В первом баллоне-потомке, в который смесь перепустили из баллона-родителя, будет находиться n_{B1} молей определяемого компонента согласно выражению:

$$n_{B1} = f_1 \cdot n_{B0} - \Delta n_B \quad (2.28)$$

где Δn_B – количество вещества, абсорбируемое на стенках баллона, моль.

В k -ом баллоне-потомке, в который смесь перепустили из $(k-1)$ -ого баллона-потомка, будет находиться n_{Bk} молей определяемого компонента согласно выражению:

$$n_{Bk} = f_{2+}^{(k-1)} \cdot f_1 \cdot n_{B0} - \Delta n_B \cdot \sum_{i=0}^{k-1} f_{2+}^i \quad (2.29)$$

Если в баллоне - родителе общее количество вещества смеси будет равно n_0^Σ молей, то в k -ом баллоне-потомке будет содержаться n_k^Σ молей, которое будет определяться выражением:

$$n_k^\Sigma = f_{2+}^{(k-1)} \cdot f_1 \cdot n_0^\Sigma \quad (2.30)$$

Молярная доля определяемого компонента в k -ом баллоне-потомке будет определяться выражением:

$$x_{Bk} = \frac{n_{Bk}}{n_k^\Sigma} = \frac{f_{2+}^{(k-1)} \cdot f_1 \cdot n_{B0} - \Delta n_B \cdot \sum_{i=0}^{k-1} f_{2+}^i}{f_{2+}^{(k-1)} \cdot f_1 \cdot n_0^\Sigma} = x_{B0} - \frac{\Delta n_B \cdot \sum_{i=0}^{k-1} f_{2+}^{(i-k+1)}}{f_1 \cdot n_0^\Sigma} \quad (2.31)$$

Отношение молярной доли определяемого компонента в k -ом баллоне-потомке к молярной доле определяемого компонента в баллоне-родителе будет определяться следующим выражением:

$$\frac{x_{Bk}}{x_{B0}} = 1 - \frac{\Delta n_B \cdot \sum_{i=0}^{k-1} f_{2+}^{(i-k+1)}}{x_{B0} \cdot f_1 \cdot n_0^\Sigma} = 1 - \frac{\Delta n_B \cdot \sum_{i=0}^{k-1} f_{2+}^{(i-k+1)}}{n_{B0} \cdot f_1} \quad (2.32)$$

Тогда Δn_B можно выразить из предыдущего выражения как:

$$\Delta n_B = \frac{n_{B0} \cdot f_1 \cdot \left(1 - \frac{x_{Bk}}{x_{B0}}\right)}{\sum_{i=0}^{k-1} f_{2+}^{(i-k+1)}} \quad (2.33)$$

Отношение $\frac{x_{Bk}}{x_{B0}}$ можно определить, как отношение аналитических сигналов аналитических установок для в k -ого баллона-потомка A_{Bk} и баллона родителя A_{B0} :

$$\frac{x_{Bk}^{\text{опр}}}{x_{B0}^{\text{опр}}} = \frac{A_{Bk}}{A_{B0}} \quad (2.34)$$

Тогда Δn_B можно рассчитать, используя выражение:

$$\Delta n_B = \frac{n_{B0} \cdot f_1 \cdot \left(1 - \frac{A_{Bk}}{A_{B0}}\right)}{\sum_{i=0}^{k-1} f^{(i-k+1)}} \quad (2.35)$$

Если для родительского баллона установлено, что абсорбция отсутствует, то n_{B0} рассчитывается исходя из процедуры гравиметрического приготовления.

Если известно, что родительский баллон абсорбирует $\Delta n_{B\text{род}}$ молей определяемого компонента, то $n_{B0}^{\text{ор}}$ рассчитывается в соответствии с выражением:

$$n_{B0} = n_{B0}^{\text{расч}} - \Delta n_{B\text{род}} \quad (2.36)$$

где $n_{B0}^{\text{расч}}$ рассчитывается, исходя из процедуры гравиметрического приготовления.

Если данных о наличии или отсутствии абсорбции нет, то в качестве родительского баллона берется исследуемый баллон, а расчёт производится в два этапа. На первом этапе производится оценка $\Delta n_B^{\text{оцен}}$ по формуле:

$$\Delta n_B^{\text{оцен}} = \frac{n_{B0}^{\text{расч}} \cdot \left(1 - \frac{A_{Bk}}{A_{B0}}\right)}{\sum_{i=0}^{k-1} f^{(i-k)}} \quad (2.37)$$

На втором этапе рассчитывается $\Delta n^{\text{опр}}$ по формуле:

$$\Delta n_B = \frac{(n_{B0}^{\text{расч}} - \Delta n_B^{\text{оцен}}) \cdot \left(1 - \frac{A_{Bk}}{A_{B0}}\right)}{\sum_{i=0}^{k-1} f^{(i-k)}} \quad (2.38)$$

Используя вышеприведённые выражения, массу определяемого компонента, абсорбируемого стенками исследуемых баллонов рассчитывают по формуле:

$$\Delta m_B = M_B \cdot \Delta n_B \quad (2.39)$$

где $M^{\text{опр}}$ – молярная масса определяемого компонента, г/моль.

Конечно, масса определяемого компонента, абсорбируемая стенками баллона, даже для одного типа баллона не будет постоянной. Поэтому необходимо провести серию экспериментов по перепусканию и статистически определить среднее значение массы определяемого компонента $\Delta m_{B\text{ср}}^{\text{ср}}$, абсорбируемой стенками баллонов данного типа и статистически оценить неопределенность массы определяемого компонента $u(\Delta m_{B\text{ср}}^{\text{ср}})$, абсорбируемой стенками баллонов данного типа.

Если невозможно провести представительную серию экспериментов, то проводят минимум три серии, а в качестве $u(\Delta m_{\text{Вср}}^{\text{ср}})$ берут значение в соответствии с выражением:

$$u(\Delta m_{\text{Вср}}^{\text{ср}}) = \frac{\Delta m_{\text{Вср}}^{\text{ср}}}{\sqrt{3}} \quad (2.40)$$

Значения $\Delta m_{\text{Вср}}^{\text{ср}}$ и $u(\Delta m_{\text{Вср}}^{\text{ср}})$ могут использоваться как $m_{\text{абс}}$ и $u(m_{\text{абс}})$ при расчёте молярной доли определяемого компонента в смеси, приготавливаемой гравиметрическим методом в соответствии с выражениями:

$$m_{\text{абс}} = \Delta m_{\text{Вср}}^{\text{ср}} \quad (2.41)$$

$$u(m_{\text{абс}}) = u(\Delta m_{\text{Вср}}^{\text{ср}}) \quad (2.42)$$

Для возможности изготовления гравиметрической газовой смеси с заданным значением молярной доли определяемого компонента с наилучшим значением расширенной неопределенности ($k=2$) необходимо определить количество ступеней приготовления газовой смеси.

Определено, что условием оптимального количества ступеней приготовления газовой смеси является выполнение следующего равенства:

$$m_{\text{чг}} = m_{\text{пр } 1} = m_{\text{пр } 2} = \dots m_{\text{пр } N_{\text{разб}}-1} = m_{\text{опт}}, \quad (2.43)$$

где $m_{\text{чг}}$, $m_{\text{пр } 1} \dots m_{\text{пр } N_{\text{разб}}-1}$ – массы дозируемого чистого газа и промежуточных смесей, г, $N_{\text{разб}}$ – количество ступеней приготовления.

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

$$m_{\text{опт}}(N_{\text{разб}}) = \frac{M_{\text{р}}}{R \cdot T} \cdot \sqrt[N_{\text{разб}}]{x_{\text{В}} \cdot \frac{M_{\text{ок}}}{M_{\text{р}}} \cdot \prod_{i=1}^{N_{\text{разб}}} (P_i \cdot V_i \cdot Z_{\text{р}}(P_i))} \quad (2.44)$$

где $M_{\text{ок}}$ – молярная масса определяемого компонента, г/моль, $M_{\text{р}}$ – молярная масса газа-разбавителя, г/моль, $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная, $T \approx 293$ К – температура приготовленной смеси в баллоне, $x_{\text{В}}$ – молярная доля определяемого компонента в конечной смеси, моль/моль, P_i – давление в баллоне приготавливаемой на i -ом этапе смеси, кПа, V_i – объем баллона, в котором приготавливается смесь на i -ом этапе разбавления, дм^3 , $Z_{\text{р}}(P_i)$ – коэффициент сжимаемости газа-разбавителя для давления P_i .

Оценка молярной доли определяемого компонента $x_{\text{В}}$ на k -ой ступени приготовления определяется выражением:

$$x(k) = \frac{M_{\text{р}}}{M_{\text{ок}}} \cdot \left(\frac{R \cdot T \cdot m_{\text{опт}}}{M_{\text{р}}} \right)^k \cdot \frac{1}{\prod_{i=1}^{N_{\text{разб}}} (P_i \cdot V_i \cdot Z_{\text{р}}(P_i))}, \quad k = 1 \dots N_{\text{разб}} \quad (2.45)$$

Для химически активных газов, для которых на основе смеси, приготовленной на первой ступени, производится определение чистоты, молярная доля определяемого компонента в смеси,

приготавливаемой на первой ступени, помимо требования оптимального приготовления должна удовлетворять ещё двум критериям:

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

$$x_B(1) \leq x_{\text{безопасн.}} \quad (2.46)$$

- критерий 2 - стандартная неопределённость $u_{\text{прим}}(x)$, обусловленная неопределённостью измерения содержания примесей в чистом целевом газе, не должна превышать требования к данной неопределённости и требования к примесям в чистом газе. Данную неопределённость можно оценить в соответствии со следующим выражением:

$$u_{\text{прим}}(x) = \frac{1}{x_B(1)} \cdot \sqrt{\sum_{l=1}^{N_{\text{прим}}} (u(x_{\text{прим } l}))^2} \leq u_{\text{треб.}} \quad (2.47)$$

где $N_{\text{прим}}$ - количество примесей в чистом целевом газе, $u(x_{\text{прим } l})$ - неопределённость измерения содержания l -ой примеси l -ой в смеси приготавливаемой на первой ступени аналитической установкой, что выполняется при условии:

$$x_B(1) \geq \frac{u_{\text{треб.}}}{\sqrt{\sum_{l=1}^{N_{\text{прим}}} (u(x_{\text{прим } l}))^2}} = x_{B\text{макс}} \quad (2.48)$$

В случае, когда $x_B(1) > x_{\text{безопасн.}}$, $x_B(1)$ берётся не в соответствии с процедурой оптимального приготовления, а принимается равным $x_{\text{безопасн.}}$.

В случае, когда

$$x_B(1) < \frac{u_{\text{треб.}}}{\sqrt{\sum_{l=1}^{N_{\text{прим}}} (u(x_{\text{прим } l}))^2}}, \quad (2.49)$$

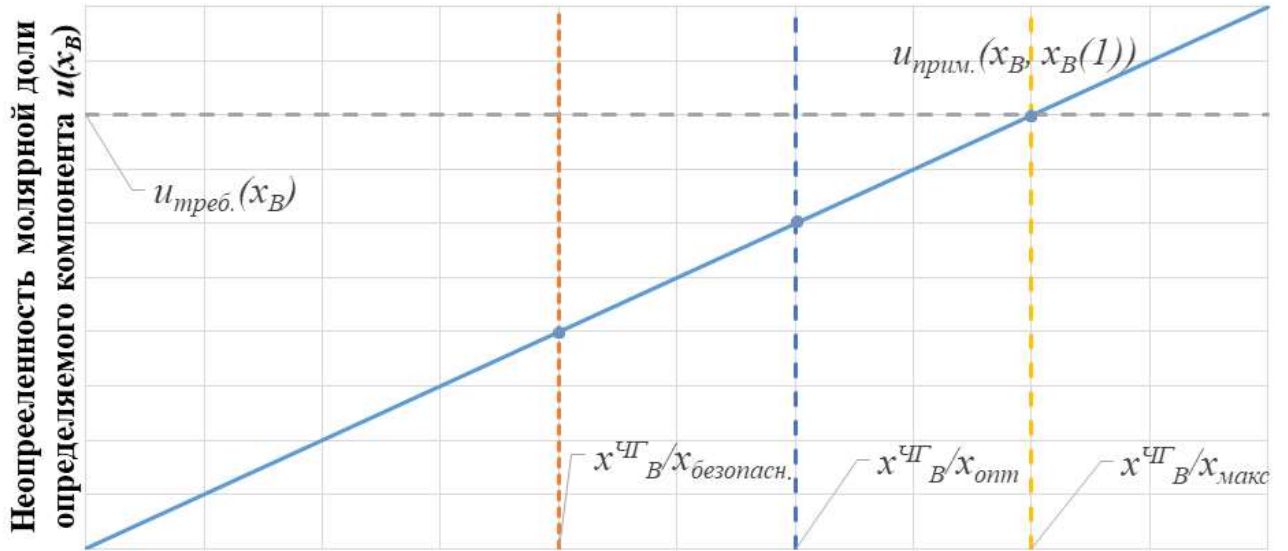
где $x_B(1)$ берётся не в соответствии с процедурой оптимального приготовления, а принимается равным:

$$\frac{u_{\text{треб.}}}{\sqrt{\sum_{l=1}^{N_{\text{прим}}} (u(x_{\text{прим } l}))^2}} \quad (2.50)$$

Для приведённых выше случаев масса дозируемой на первом этапе смеси $m(1)$ определяется выражением:

$$m(1) = \frac{x \cdot M_{\text{ок}} \cdot P_1 \cdot V_1 \cdot Z_p(P_1)}{R \cdot T} \quad (2.51)$$

На рисунке 2.2 представлена иллюстрация выбора молярной доли определяемого компонента первого этапа приготовления для химически активных газов, для которых проводится определение чистоты на основе смеси, приготовленной на первой ступени.



Отношение молярной доли определяемого компонента в чистом газе к молярной доле определяемого компонента на первом этапе приготовления $x^{чг}_B/x_B(1)$

Рисунок 2.2 – Иллюстрация выбора молярной доли определяемого компонента первого этапа приготовления для химически активных газов

В случае, когда молярная доля определяемого компонента в смеси, приготовленной на первой ступени, определяется не в соответствии с процедурой оптимального приготовления, оптимальное приготовление рассчитывается для последующих этапов из условия:

$$m_{пр 1} = m_{пр 2} = \dots m_{пр n-1} = m_{опт} \quad (2.52)$$

Оценка массы дозированных компонентов, начиная со второй ступени смесей $m_{опт}^{2+}$, для количества ступеней приготовления $N_{разб}$ определяется выражением:

$$m_{опт}^{2+}(N_{разб}) = \frac{M_p}{R \cdot T} \cdot N_{разб}^{-1} \sqrt{\frac{x_B}{x_B(1)} \cdot \prod_{i=2}^{N_{разб}} (P_i \cdot V_i \cdot Z_p(P_i))}, \quad (2.53)$$

а начиная со второго этапа приготовления определяется выражением:

$$x_B(k) = x_B(1) \cdot \left(\frac{R \cdot T_p \cdot m_{опт}^{2+}}{M_p} \right)^{k-1} \cdot \frac{1}{\prod_{i=2}^{N_{разб}} (P_i \cdot V_i \cdot Z_p(P_i))}, \quad k = 2 \dots N_{разб} \quad (2.54)$$

Для оценки неопределённости, обусловленной взвешиванием при оптимальной процедуре приготовления, для каждой ступени можно принять:

$$\frac{\partial x_B}{\partial m_i} \approx \frac{x_B}{m_i} \quad (2.55)$$

При данном допущении суммарную неопределённости молярной доли определяемого компонента, обусловленную взвешиванием, можно оценить используя следующие выражения.

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

$$\frac{u_{взвеш.}(x_B, N_{разб})}{x_B} \approx \sqrt{N_{разб}} \cdot \frac{u(m)}{m_{опт}(N_{разб})} \quad (2.56)$$

или

$$u_{\text{взвеш.}}(x_B, N_{\text{разб}}) \approx x \cdot \sqrt{N_{\text{разб}}} \cdot \frac{u(m)}{m_{\text{опт}}(N_{\text{разб}})} \quad (2.57)$$

где $u(m)$ – неопределённость взвешивания весовой установки.

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

$$\frac{u_{\text{взвеш.}}(x, N_{\text{разб}})}{x_B} \approx \sqrt{(N_{\text{разб}} - 1) \cdot \left(\frac{u(m)}{m_{\text{опт}}^2}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m(1)}\right)^2} \quad (2.58)$$

или

$$u_{\text{взвеш.}}(x_B, N_{\text{разб}}) \approx x \cdot \sqrt{(N_{\text{разб}} - 1) \cdot \left(\frac{u(m)}{m_{\text{опт}}^2}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m(1)}\right)^2} \quad (2.59)$$

Рассмотрим химическую сорбцию стенками баллона. Пусть известно, что на i -ой ступени приготовления в используемом на i -ой ступени баллоне возможна абсорбция определяемого компонента массой в пределах от 0 до $\Delta m_{\text{абс}i}$. В это случае полагаем, что происходит сорбция компонента массой $\frac{\Delta m_{\text{абс}i}}{2}$ с неопределённостью $\frac{\Delta m_{\text{абс}i}}{2 \cdot \sqrt{3}}$.

На данной ступени приготовления дозируется $m_{\text{опт}}$ промежуточной смеси. Масса определяемого компонента $m_{\text{ок}i}$ для случая, когда молярная доля определяемого компонента в смеси, приготовленной на первой ступени, определяется в соответствии с процедурой оптимального приготовления определяется выражением:

$$m_{\text{ок}i} = \begin{cases} m_{\text{опт}}, & \text{для } i = 1 \\ \frac{m_{\text{опт}} \cdot x_B(i-1) \cdot M_{\text{ок}}}{M_{\text{р}} + (M_{\text{ок}} - M_{\text{р}}) \cdot x_B(i-1)}, & \text{для } i > 1 \end{cases} \quad (2.60)$$

А для случая, когда молярная доля определяемого компонента в смеси, приготовленной на первой ступени, определяется не в соответствии с процедурой оптимального приготовления $m_{\text{ок}i}$ определяется выражением:

$$m_{\text{ок}i} = \begin{cases} m(1), & \text{для } i = 1 \\ \frac{m_{\text{опт}}^2 \cdot x_B(i-1) \cdot M_{\text{ок}}}{M_{\text{р}} + (M_{\text{ок}} - M_{\text{р}}) \cdot x_B(i-1)}, & \text{для } i > 1 \end{cases} \quad (2.61)$$

Это приведёт к относительному падению молярной доли определяемого компонента в приготавливаемой на данной ступени смеси, равному $\frac{\Delta m_{\text{абс}i}}{2 \cdot m_{\text{опт}} \cdot x_B(i-1)}$, а относительная неопределённость определяемого компонента, обусловленная химической сорбцией на данной ступени составит:

$$\frac{u_{\Delta m_{\text{кс}i}}(x_B)}{x_B} = \frac{\Delta m_{\text{абс}i}}{2 \cdot \sqrt{3} \cdot m_{\text{ок}i}} \quad (2.62)$$

Суммарная неопределённость, обусловленная химической сорбцией на всех этапах, может быть оценена с помощью следующего выражения:

$$\frac{u_{\text{хим.сорбц.}}(x_B, N_{\text{разб}})}{x_B} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N_{\text{разб}}} \left(\frac{\Delta m_{\text{абс}i}}{2 \cdot \sqrt{3} \cdot m_{\text{ок}i}} \right)^2} \quad (2.63)$$

или

$$u_{\text{хим.сорбц.}}(x_B, N_{\text{разб}}) = x_B \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta m_{\text{абс}i}}{2 \cdot \sqrt{3} \cdot m_{\text{ок}i}} \right)^2} \quad (2.64)$$

где

$$m_{\text{ок}i} = \begin{cases} m_{\text{опт}}, \text{ для } i = 1 \\ \frac{m_{\text{опт}} \cdot x_B(i-1) \cdot M_{\text{ок}}}{M_p + (M_{\text{ок}} - M_p) \cdot x_B(i-1)}, \text{ для } i > 1 \end{cases} \quad (2.65)$$

или

$$m_{\text{ок}i} = \begin{cases} m(1), \text{ для } i = 1 \\ \frac{m_{\text{опт}}^2 \cdot x_B(i-1) \cdot M_{\text{ок}}}{M_p + (M_{\text{ок}} - M_p) \cdot x_B(i-1)}, \text{ для } i > 1 \end{cases} \quad (2.66)$$

При наличии химической сорбции, оценку суммарной неопределённости, которая зависит от количества ступеней приготовления, определяется выражением:

$$u_{\text{сумм.}}(x_B, N_{\text{разб}}) = \sqrt{u_{\text{взвеш.}}^2(x_B, N_{\text{разб}}) + u_{\text{хим.сорбц.}}^2(x_B, N_{\text{разб}})} \quad (2.67)$$

Количество ступеней приготовления должно соответствовать условию:

$$u_{\text{взвеш.}}(x_B, N_{\text{разб}}) < u_{\text{треб.}} \quad (2.68)$$

для инертных, постоянных и других химически неактивных газов и

$$u_{\text{взвеш.}}(x_B, N_{\text{разб}}) < u_{\text{сумм.}}(x_B, N_{\text{разб}}), \quad (2.69)$$

для химически активных компонентов.

Исходя из экономических соображений целесообразно выбирать наименьшее $N_{\text{разб}}$ удовлетворяющих вышеприведённым условиям.

На графиках (рисунок 2.3 и 2.4) продемонстрирован выбор количества ступеней приготовления для инертных, постоянных и других химически неактивных газов, и химически активных компонентов соответственно.

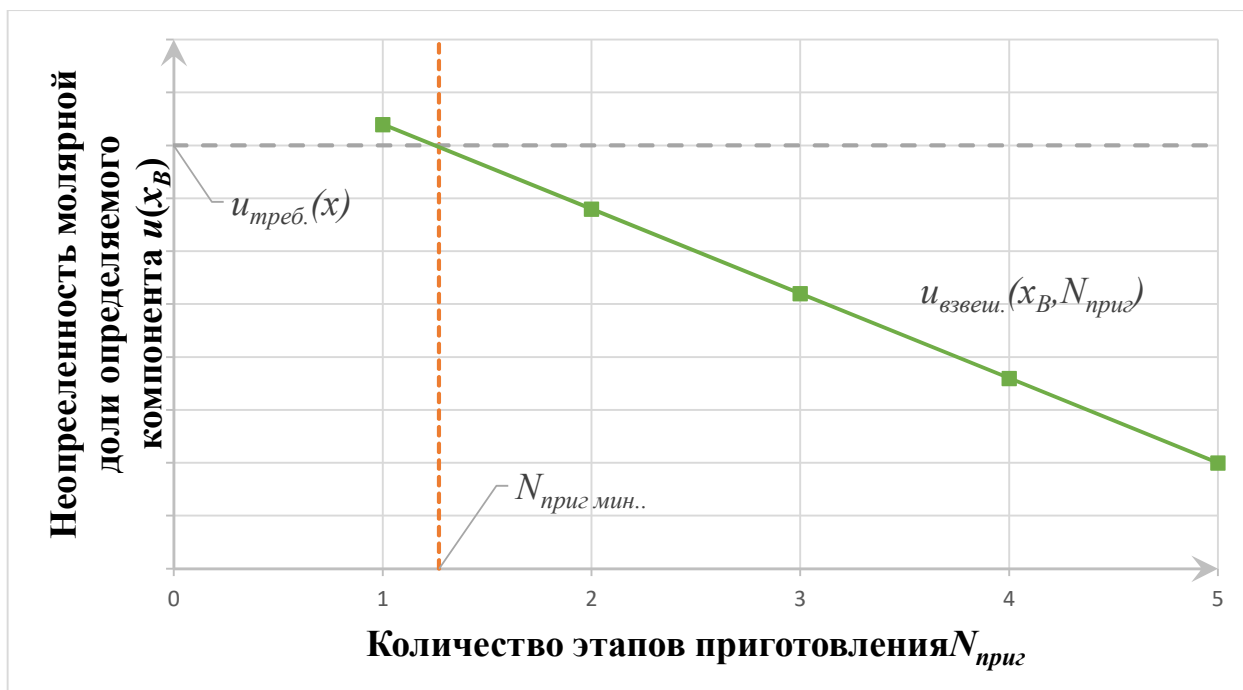


Рисунок 2.3 – Выбор количества ступеней приготовления для химически неактивных компонентов

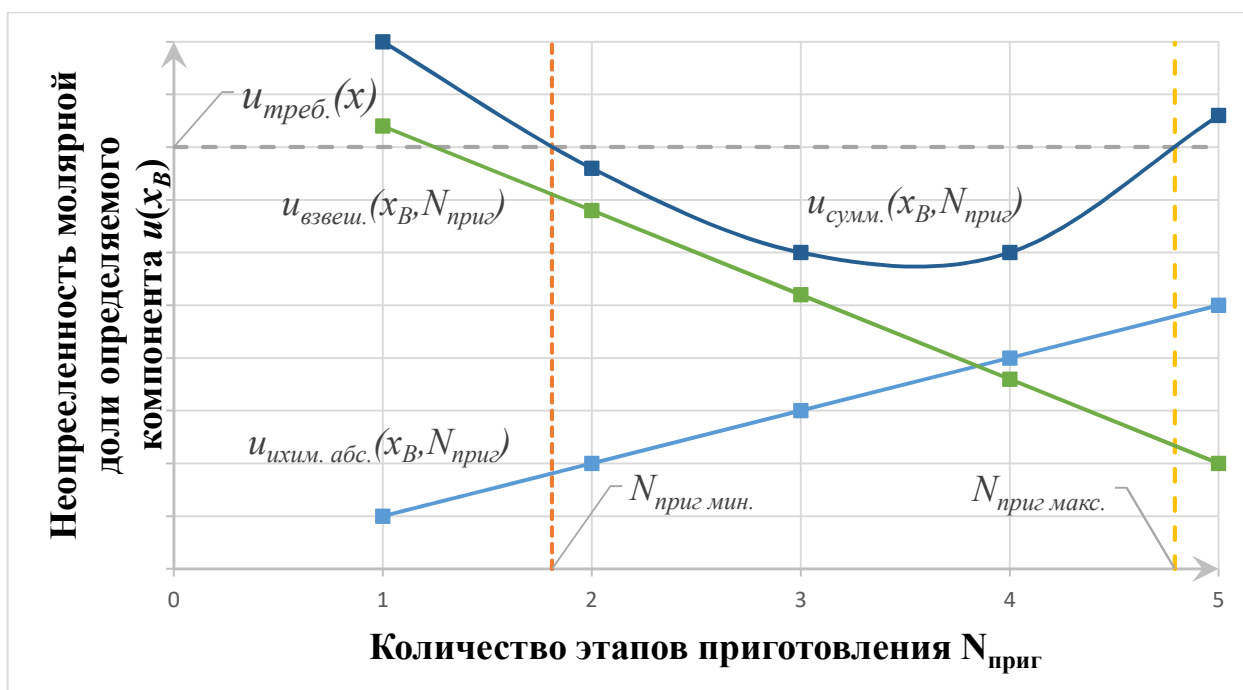


Рисунок 2.4 – Выбор количества ступеней приготовления для химически активных компонентов

С целью отбора образцов для каждой последующей ступени изготовления гравиметрических газовых смесей применяются **процедура верификации образцов газовых смесей** [237, 238, 239]. Для проведения верификации, в зависимости от физико-химической природы определяемых компонентов, в газовых смесях используются газохроматографический метод, метод ИК-Фурье спектromетрии, метод УФ спектromетрии, оптико-акустический метод, оптико-абсорбционный метод, электрохимический метод, хемилюминесцентный метод,

флуоресцентный метод, магнитомеханический метод, спектрофотометрический метод, метод лазерной спектроскопии внутрирезонаторного затухания, спектральный метод ионной подвижности и др. Требования к характеристикам аппаратуры, реализующей вышеперечисленные методы, определяются диапазоном измерений, охватывающим значения молярной доли определяемых компонентов в гравиметрической газовой смеси и относительным среднеквадратическим отклонением, которое должно быть менее 0,1%, в противном случае, составлять менее 1/2 от относительной расширенной неопределенности ($k=2$) молярной доли газовой смеси, являющейся ЭС. В состав ГПЭ включается комплекс multifunctional установок для проведения верификации.

Критерий верификации:

$$|x_{B2} - x_{B1}^{\text{прив}}| \leq 2\sqrt{u^2(x_{B2}) + u^2(x_{B1}^{\text{прив}})}, \quad (2.70)$$

где

$$u(x_{B1}^{\text{прив}}) = \sqrt{\left(\frac{\partial x_{B1}^{\text{прив}}}{\partial x_{B1}} \cdot u(x_{B1})\right)^2 + \left(\frac{\partial x_{B1}^{\text{прив}}}{\partial A_1} \cdot u(A_1)\right)^2 + \left(\frac{\partial x_{B1}^{\text{прив}}}{\partial A_2} \cdot u(A_2)\right)^2}, \quad (2.71)$$

т.е.

$$|x_{B2} - x_{B1}^{\text{прив}}| \leq 2\sqrt{u^2(x_{B2}) + \left(\frac{\partial x_{B1}^{\text{прив}}}{\partial x_{B1}} \cdot u(x_{B1})\right)^2 + \left(\frac{\partial x_{B1}^{\text{прив}}}{\partial A_1} \cdot u(A_1)\right)^2 + \left(\frac{\partial x_{B1}^{\text{прив}}}{\partial A_2} \cdot u(A_2)\right)^2} \quad (2.72)$$

При пренебрежимо малых значениях $u(x_{B1})$ и $u(x_{B2})$ выражение (3) примет вид:

$$|x_{B2} - x_{B1}^{\text{прив}}| \leq 2\sqrt{\left(\frac{\partial x_{B1}^{\text{прив}}}{\partial A_1} \cdot u(A_1)\right)^2 + \left(\frac{\partial x_{B1}^{\text{прив}}}{\partial A_2} \cdot u(A_2)\right)^2} \quad (2.73)$$

Для случая компарирования:

$$x_{B1}^{\text{прив}} = x_{B1} \cdot \frac{A_2}{A_1} \quad (2.74)$$

$$|x_{B2} - x_{B1}^{\text{прив}}| \leq 2 \cdot x_{B1}^{\text{прив}} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(A_1)}{A_1}\right)^2 + \left(\frac{u(A_2)}{A_2}\right)^2} \quad (2.75)$$

или

$$\frac{|x_{B2} - x_{B1}^{\text{прив}}|}{x_{B1}^{\text{прив}}} \leq 2 \cdot \sqrt{\left(\frac{u(A_1)}{A_1}\right)^2 + \left(\frac{u(A_2)}{A_2}\right)^2} \quad (2.76)$$

Газовая смесь может приготавливаться другим методом – с помощью динамического гравиметрического метода с применением ИМ.

В случае изготовления гравиметрических газовых смесей со значением молярной доли нестабильного сложного определяемого компонента применяется верификация образцов с использованием ИМ.

2.1.3 Приготовление газовой смеси на основе динамического гравиметрического метода с применением ИМ

ИМ представляет собой сосуд с проницаемыми стенками, заполненный чистым веществом (жидкостью, твердым веществом или сжиженным газом). Для изготовления ИМ применяют неорганические (диоксид азота, сероводород, диоксид серы, аммиак, хлористый водород, хлор, фтористый водород и др.) и органические вещества (хлороформ, этилацетат, метанол, этанол, бутанол, дихлорэтан, ацетон, формальдегид, фенол, гексан, пентан, бензол, толуол, ксилолы и др.). Принцип действия ИМ - термодиффузионный. Вещество, которым заполнен ИМ, при его обдуве потоком газа-разбавителя диффундирует в поток газа с постоянной скоростью. Производительность ИМ зависит от природы вещества, которым заполнен ИМ, геометрических размеров и материала стенки сосуда, а также от температуры термостатирования.

Технические и метрологические требования к комплексу гравиметрической и расходометрической аппаратуры для получения газовых смесей со значениями массовой концентрации определяемых компонентов представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Технические и метрологические требования к комплексу гравиметрической и расходометрической аппаратуры для получения ГС

Наименование средств измерений	Значение характеристики
Весы	
а) наибольшая допускаемая нагрузка, г	111
б) наибольший предел измерений, г	26
в) цена деления, мкг	1
г) среднее квадратическое отклонение, мкг	3
Термостат	
а) диапазон задания температуры, °С	от 30 до 80 (90)
б) пределы допускаемой погрешности поддержания (измерения) температуры, °С	±0,10
Система задания и измерения расхода газа	
а) диапазон задания расхода газа, см ³ /мин	от 500 до 5000
б) пределы допускаемой относительной погрешности измерения расхода, %	±0,5

Для реализации этого метода выбрана установка, отвечающая приведенным требованиям и обеспечивающая постоянное термостатирование и измерение массы ИМ через заданные промежутки времени, а также задание и измерение расхода газа-разбавителя.

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

$$\rho_B = \frac{G_B}{Q} \quad (2.77)$$

$$G_B = \frac{\Delta M_B \cdot \omega_B \cdot 0,01}{\tau} \quad (2.78)$$

$$\Delta M_B = M_1 - M_2 + (\rho_2 - \rho_1) \cdot V \quad (2.79)$$

где ρ_B – массовая концентрация основного компонента B в газовой смеси, мг/м³; G_B – производительность ИМ, мкг/мин; Q – объемный расход газа-разбавителя, дм³/мин; ΔM_B – убыль массы ИМ за время τ , мкг, где M_1 и M_2 – масса ИМ при первоначальном и окончательном взвешивании, мкг; ρ_1, ρ_2 – плотность воздуха (газовой среды) при первоначальном и окончательном взвешивании ИМ, мкг/см³, V – внешний объем ИМ, см³; ω_B – массовая доля основного компонента B в чистом веществе, %; τ – интервал времени между взвешиваниями ИМ, мин.

Данный метод [240, 241, 242] позволяет воспроизводить массовую концентрацию компонентов в газовой среде на ГПЭ. При этом, данный метод может использоваться при воспроизведении молярной доли компонентов в газовых средах в рамках верификации для изготовления ЭС ГС в БД. Используется метод компарирования с пересчетом массовой концентрации в молярную долю. Такой подход также был применен в ряде сличений для подтверждения результата измерений молярной доли ГС.

В результате проведения всех вышеописанных операций изготавливается эталон сравнения ЭС ГС в БД с заданными МХ во всем диапазоне воспроизведения ГПЭ единицы молярной доли и массовой концентрации компонентов.

Таким образом, улучшена физико-математическая модель воспроизведения единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах за счет установления зависимости расширенной неопределенности (при $k=2$) молярной доли и массовой концентрации компонентов в гравиметрических газовых смесях от:

- оптимизированного ступенчатого способа приготовления гравиметрических газовых смесей,
- определения чистоты химически активных веществ на первой ступени приготовления гравиметрических газовых смесей,
- результата оценки пассивации внутренней поверхности баллонов для изготовления газовых смесей,
- верификации молярной доли газовых смесей на каждой ступени гравиметрического приготовления, в том числе с расширением на верификацию с газовой смесью, приготовленной динамическим гравиметрическим методом с применением ИМ.

$$u(x_B) = \sqrt{u_{взвеш}(N_{разб})^2 + u_{чист\ опр}(x_1)^2 + u_{чист}^2 + u_{вер}^2 + \sum_{S=1}^{(N_{разб})-1} u_{верS}^2 + \sum_{S=1}^{(N_{разб})} u_{абсS}^2} \quad (2.80)$$

$$u(c) = \sqrt{u(x_B)^2 + u(M_S)^2} \quad (2.81)$$

где $N_{разб}$ – количество ступеней приготовления;

$u(x_B)$ – неопределённость молярной доли определяемого компонента;

$u(c)$ – неопределённость массовой концентрации;

$u_{взвеш}(N_{разб})$ – неопределённость молярной доли, обусловленная неопределённостью масс дозируемых при приготовлении смесей и зависящая от количества этапов приготовления:

$$u_{взвеш}(N_{разб}) = \sqrt{\sum_{w=1}^{N_{доз\ рез}} \left(\left(\frac{\partial x_B}{\partial m_w} \right)^2 \cdot u(m_w)^2 \right)} \quad (2.82)$$

где $N_{рез}^{доз}$ – общее количество дозирования при приготовлении конечной газовой смеси, включая дозирования в промежуточные смеси, используемые при приготовлении конечной газовой смеси;
 $u_{чист\ опр}$ – неопределённость молярной доли, обусловленная неопределённостью определения чистоты исходного определяемого чистого компонента, зависящая от молярной доли определяемого компонента на первом этапе приготовления, для l , соответствующего определяемому чистому газу:

$$u_{чист\ опр}(x_l) = \sqrt{\sum_{l=1}^{N_{ичг}} \sum_{j=1}^{N_l^{пп}} \left(\left(\frac{\partial x_B}{\partial x_{j,l}^{пп}} \right)^2 \cdot u(x_{j,l}^{пп})^2 \right)}, \quad (2.83)$$

$u_{чист}$ – неопределённость молярной доли, обусловленная неопределённостью определения чистоты остальных чистых газов, используемых при приготовлении смеси, для остальных l :

$$u_{чист} = \sqrt{\sum_{l=1}^{N_{ичг}} \sum_{j=1}^{N_l^{пп}} \left(\left(\frac{\partial x_B}{\partial x_{j,l}^{пп}} \right)^2 \cdot u(x_{j,l}^{пп})^2 \right)}, \quad (2.84)$$

$u_{вер}$ – неопределённость молярной доли, обусловленная неопределённостью верификации на последнем этапе приготовления;

$u_{верS}$ – неопределённость молярной доли, обусловленная неопределённостью верификации на этапе приготовления S;

$u_{абсS}$ – неопределённость молярной доли, обусловленная абсорбцией определяемого компонента стенками баллона на этапе приготовления S:

$$u_{абсS} = \sqrt{\sum_{m=1}^{N_{см}} \left(\left(\frac{\partial x_B}{\partial m_{Bm}^{абс}} \right)^2 \cdot u(m_{Bm}^{абс})^2 \right)}, \quad (2.85)$$

$u(M_s)$ – неопределённость массовой концентрации определяемого компонента обусловленная неопределённостью пересчёта молярной доли определяемого компонента в массовую концентрацию.

В результате проведенных исследований в состав ГПЭ вошли три новых комплекса многофункциональных установок, а также для решения задачи увеличения комплекса опорных значений определяемых компонентов и расширения диапазона воспроизведения единиц содержания компонентов, были включены в состав ГПЭ комплекс для решения специальных задач и комплекс на основе генераторов ГС разбавительного типа и термодиффузионных генераторов.

2.2 ГПЭ на основе комплексов многофункциональных эталонных установок

В результате были сформированы комплексы многофункциональных эталонных установок [14, 219, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249] для обеспечения:

- увеличения комплекса опорных значений определяемых компонентов,
- расширения диапазона воспроизведения единиц содержания определяемых компонентов.

Перечень комплексов многофункциональных эталонных установок с описанием их состава:

2.2.1 Комплекс многофункциональных эталонных установок для определения чистоты вещества

Выражение для определения чистоты вещества представлено согласно формуле (2.1).

В комплекс входят:

1) Установка на базе газового хроматографа для измерения содержания молярной доли примесей: Ne, H₂, Ar, N₂, CH₄, CO и CO₂ в гелии высокой чистоты с содержанием основного компонента от 99,9999 % до 99,99999 %.

2) Установка на базе газового хроматографа для измерения содержания молярной доли примесей в газах высокой чистоты с содержанием основного компонента от 99,995 % до 99,99999 %:

- H₂, Ar, N₂, CH₄, CO, CO₂ в гелии;
- Ar, N₂, CH₄, CO, CO₂ в водороде;
- H₂, Ar, CO₂ в азоте;
- H₂, Ar, N₂, Kr, Xe, CH₄, CO, CO₂ в кислороде;
- H₂, Ar, N₂, Xe, в криптоне.

3) Установка на базе газового хроматографа для измерения содержания молярной доли примесей в газах высокой чистоты с содержанием основного компонента от 99,995 % до 99,999%:

- Ne, CO, CH₄, CO₂ в аргоне;
- Ne, O₂+Ar, CO, CH₄, CO₂ в азоте;
- Ne, O₂, Ar, N₂, CO, CH₄, CO₂ в гелии;
- O₂+Ar, N₂, CO, CH₄, CO₂ в водороде;
- Ne, O₂, Ar, CO, CH₄, CO₂, Хе в криптоне;
- Ne, O₂, Ar, N₂, Kr, CO, CH₄, CO₂ в ксеноне;
- N₂, CO, CH₄, CO₂ в неоне;
- O₂, Ar, N₂ в метане;
- O₂+Ar, N₂, CO, CH₄, CO₂ в этане, этилене, пропане, пропилене;
- O₂+Ar, N₂, CO₂ в окиси углерода;
- O₂+Ar, N₂, CO, CH₄ в двуокиси углерода и закиси азота.

4) Установка на базе газового хроматографа для измерения молярной доли примесей в газах высокой чистоты с содержанием основного компонента от 99,5 % до 99,9995 %:

- H₂, O₂+ Ar, N₂, CH₄, CO, CO₂ в оксиде углерода, диоксиде углерода, этане, этилене, пропане, закиси азота;
- H₂, O₂+ Ar, N₂, CO₂ - в метане;
- Ar, N₂ и CH₄ в кислороде;
- O₂+ Ar, N₂, CH₄, CO, CO₂ в водороде.

5) Установка на базе электрохимических газоанализаторов для измерения молярной доли примеси кислорода в гелии, аргоне, азоте и водороде в нижней части диапазона измерений (0,005 – 30) млн⁻¹ и молярной доли кислорода в аргоне и азоте в верхней части диапазона измерений (30 – 10000) млн⁻¹.

6) Установка на базе газового хроматографа для измерения молярной доли примесей He и H₂ в аргоне, азоте, криптоне, ксеноне, оксиде углерода, диоксиде углерода, метане, этане, этилене и пропане.

7) Установка на базе газового хроматографа для измерения молярной доли примесей CO, CO₂ и CH₄ в кислороде и воздухе; CO и CO₂ в метане.

8) Установка на базе газового хроматографа для измерения молярной доли азота в аргоне в нижней части диапазона измерений (0,1 – 10) млн⁻¹.

9) Установка на базе газового хроматографа для измерения молярной доли азота в аргоне в верхней части диапазона измерений (свыше 10 – 100) млн⁻¹.

10) Установка на базе газового хроматографа для измерения молярной доли примесей в чистых жидких углеводородах C₅-C₉ (пентаны, гексаны, гептан, октан, нонан, бензол, толуол, ксилолы).

11) Установка на базе газового хроматографа для измерения молярной доли примесей в

чистых жидких углеводородах C_{10} - C_{40} (насыщенные предельные, нафтеновые и ароматические углеводороды).

12) Установка на базе газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором для измерения молярной доли компонентов газовых сред с температурами кипения до 200 °С:

а) вода, аммиак и пр. летучие полярные неорганические соединения с молярной долей от 10 до 10^4 млн⁻¹;

б) углеводороды; органические соединения кислорода, азота, фосфора и галоген-органические соединения с молярной долей ниже 10 млн⁻¹;

в) летучие соединения серы с молярной долей менее 5 или более 100 (до 10^4) млн⁻¹;

г) компоненты многокомпонентных газовых смесей всех названных типов в интервале молярной доли от 10^{-1} до 10^4 млн⁻¹ при неполном хроматографическом разделении 2-х или более компонентов смеси и возможности анализа с применением селективных настроек масс-спектрометрического детектора.

13) Установка на базе ИК-Фурье спектрометра с комплектом газовых кювет для измерения молярной доли примесей в исходных химически активных чистых газах NO, NO₂, HF, SO₂, HCl и др.

14) Установка на базе газового хроматографа с автосемплером и анализатора плотности жидкости для измерения содержания микропримесей в чистом этаноле в диапазоне от 0,001 до 0,1 % и содержания этанола по плотности и массовой доли основного вещества в диапазоне от 90,00 % до 99,99 %.

15) Установка на базе гигрометра точки росы для измерения содержания воды в инертных и постоянных газах.

2.2.2 Комплекс многофункциональных эталонных установок для гравиметрического приготовления газовых смесей

Выражение гравиметрического приготовления газовых смесей приведено в (2.4) и (2.8).

В комплекс входят:

1) Установка на базе газосмесительных установок и комплекта очистителей газа.

Вакуумирование газовых линий и баллона-приемника, дозирование компонентов газовой смеси, приготовления промежуточных газовых смесей в баллонах под давлением, очистка газа - разбавителя от следующих примесей: O₂, H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O.

2) Установка на базе равноплечих газовых весов на 20 кг, 25 кг и 100 кг с набором гирь, весов лабораторных электронных, компаратора массы.

Измерение массы компонентов газовой смеси в баллонах вместимостью до 250 дм³, измерение массы жидких компонентов при реализации двойного весового метода приготовления, приготовление эталонов сравнения нестабильного газового конденсата

гравиметрическим методом.

- 3) Установка на базе динамической гравиметрической установки с использованием ИМ.

2.2.3 Комплекс многофункциональных эталонных установок для проведения верификации с целью отбора образцов газовых смесей для изготовления ЭС

Выражение для проведения верификации приведено в (2.70).

Комплекс многофункциональных эталонных установок для проведения верификации многокомпонентных углеродосодержащих газовых смесей.

- 1) Установка на базе газового хроматографа для измерения содержания углеводородов C_1 - C_{10} , O_2 , N_2 , He , H_2 и CO_2 .

- 2) Установка на базе газового хроматографа для измерения содержания углеводородов C_1 - C_{10} , O_2 , N_2 , He , H_2 , CO_2 и метанола.

- 3) Установка на базе газового хроматографа для измерения содержания диагностических газов трансформаторного масла (C_1 - C_3 , O_2 , N_2 , He , H_2 , CO и CO_2).

- 4) Установка на базе газового хроматографа с прямым вводом под давлением для измерения нестабильного газового конденсата прямым вводом под давлением до 50 бар.

Комплекс многофункциональных эталонных установок для проведения верификации галоген-, кислород-, серосодержащих органических соединений в газовых смесях.

- 1) Установка на базе газового хроматографа для измерения углеводородов; органических соединений кислорода (кроме формальдегида); галогенорганических соединений с молярной долей выше 10 млн^{-1} ; летучих соединений серы с молярной долей от 5 до 100 млн^{-1} .

- 2) Установка на базе газового хроматографа для измерения содержания закиси азота в азоте и водорода в гелии.

Комплекс ИК и УФ спектрофотометров для проведения верификации содержания бензола, толуола, меркаптанов, SO_2 , H_2S , NO , NO_2 , HF , HCl и др. в газовых смесях.

- 1) Установка на базе ИК-Фурье спектрометра для измерения содержания NO , NO_2 , HF , SO_2 , HCl и др. в газовых смесях.

- 2) Установка на базе УФ спектрофотометров для измерения содержания серосодержащих, бензола, меркаптанов, толуола и др. компонентов в газовых смесях.

Комплекс высокоточных газоанализаторов для проведения верификации содержания компонентов в газовых смесях.

- 1) Установка на базе оптико-абсорбционных газоанализаторов для измерения молярной доли SO_2 , H_2S , NH_3 , NO , H_2S , NO_2 в азоте.

- 2) Установки на базе ИК оптического газоанализатора для измерения молярной доли CO в азоте/воздухе.

- 3) Установка на базе пламенного – ионизационного газоанализатора для измерения

молярной доли CH_4 в азоте/воздухе.

- 4) Установка на базе оптико-акустического газоанализатора для измерения молярной доли CO , CO_2 , CH_4 , C_3H_8 в азоте/воздухе.
- 5) Установка на базе магнитомеханического анализатора для измерения молярной доли O_2 в азоте/аргоне.
- 6) Установка на базе флуоресцентного газоанализатора для измерения молярной доли SO_2 , H_2S .
- 7) Установка на базе хемилюминесцентных газоанализаторов для измерения молярной доли NO , NO_2 , NH_3 .
- 8) Установка на базе электрохимического газоанализатора для измерения молярной доли Cl_2 , HCl .
- 9) Установка на базе спектрометров ионной подвижности для измерения молярной доли Cl_2 , HF .
- 10) Установка на базе УФ спектрофотометра для измерения молярной доли Cl_2 , HF , NH_3 , фосгена, арсина, аминов, гидразина, гептила и др.
- 11) Установка на базе лазерного газоанализатора внутрирезонаторного затухания для измерения молярной доли формальдегида в газовых смесях в комплекте с генератором газовых смесей.
- 12) Установка на базе генератора парогазовых смесей этанола в воздухе в комплекте с фотоакустическим газоанализатором и генератором газовых смесей динамического разбавления

2.2.4 Комплекс генераторов газовых смесей

- 1) Установка на базе комбинированного компьютеризированного генератора газовых смесей.

Воспроизведение и передача единиц содержания компонентам в ЭС вторичным и рабочим эталонам.

- 2) Установка на базе генераторов газовых смесей [241, 242].

Получение ЭС - газовых смесей посредством динамического разбавления исходной газовой смеси от 2 до 10 000 раз.

Получение ЭС - газовых смесей, мер – ИМ.

$$x_B = \frac{Q_B \cdot x_B^I + Q_{ГР} \cdot x_B^{ГР}}{Q_B + Q_{ГР}} \quad (2.86)$$

где x_B^{II} – молярная доля компонента В после разбавления, %; x_B^I – молярная доля компонента В в исходной газовой смеси, %; K_P – коэффициент разбавления; $Q_{ГР}$ – расход газа-разбавителя, $\text{см}^3/\text{мин}$; Q_B^I – расход исходной газовой смеси, $\text{см}^3/\text{мин}$.

- 3) Установка на базе генераторов термодиффузионных.

Получение ЭС - газовых смесей с использованием мер – ИМ.

$$\rho_B = \frac{G_B}{Q} \quad (2.87)$$

где ρ_B – массовая концентрация компонента B в газовой смеси, мг/м³; G_B – производительность источника микропотоков (ИМ), мкг/мин; Q – объемный расход газа-разбавителя, дм³/мин.

2.2.5 Специализированный комплекс многофункциональных установок

Для приготовления газовых смесей на основе О₃, горючих и взрывоопасных компонентов, отношения изотопов ¹²C/¹³C используется специализированный комплекс многофункциональных установок.

1) Установка фотометрическая измерительная для генерирования содержания О₃ в газовой среде в комплекте с анализатором и генератором озона для измерения молярной доли О₃

$$x = \frac{-\ln(T) \cdot R \cdot t}{\sigma \cdot p \cdot N_A \cdot L} \cdot 10^6 \quad (2.88)$$

x – молярная доля озона в газовой смеси, млн⁻¹; T – коэффициент направленного пропускания при $\lambda=253,7$ нм; σ – сечение поглощения озона, м²; p – температура газовой смеси, Па; N_A – постоянная Авогадро, моль⁻¹; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); t – температура газовой смеси, К; L – оптическая длина пути, м.

2) Установка для генерирования горючих и взрывоопасных компонентов в газовых смесях в комплекте с газоанализатором в части генерирования предельных углеводородов ряда С₅–С₁₃, ароматических углеводородов (бензол, толуол, стирол и др.), спиртов (метанол, этанол и др.), кетонов и др.) в пересчете на до взрывоопасную концентрацию.

$$\rho_B = \frac{\omega_B \cdot Q_B \cdot 10}{Q_B \cdot \frac{24,05}{\mu} + Q_{ГР}} \quad (2.89)$$

ρ_B – массовая концентрация основного компонента B в газовой смеси, мг/м³; ω_B – массовая доля основного компонента B в чистом веществе, %; Q_B – массовый расход исходной жидкости (компонент В), мг/мин; μ – молярная масса компонента B , г/моль;

3) Установка для измерений молярной доли ¹²CO₂ и ¹³CO₂ и соотношения изотопов в газовых смесях на базе анализатора отношения изотопов ¹³C/¹²C в CO₂ и модуля сжигания «СМ 02».

Значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ – характеристику изотопного состава углерода, определяемую как относительное отклонение изотопного отношения углерода в анализируемой пробе от

изотопного отношения углерода в международном образце сравнения МАГАТЭ, ‰, вычисляют по формуле:

$$\delta^{13}C_{VPDB} = \frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{\text{проба}} - \left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{VPDB}}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{VPDB}} \cdot 1000, \quad (2.90)$$

где ^{13}C - содержание изотопов ^{13}C в образце; ^{12}C - содержание изотопов ^{12}C в образце; $\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{VPDB}$ - изотопное отношение углерода с массами 13 и 12 в образце сравнения, равное 0,0112372 (в настоящее время в качестве образца сравнения применяют венский эквивалент PDB-VPDB [136]).

Для решения задачи по воспроизведению, хранению и передачи единиц содержания компонентов с помощью ЭС с заданными характеристиками требуется проведение исследований МХ аппаратуры, входящей в состав комплексов многофункциональных эталонных установок, а также разработка методических решений для достижения поставленных задач.

Для каждого комплекса многофункциональных эталонных установок были выведены формулы для оценки расширенной неопределенности измерений содержания компонентов (таблица 2.3), что позволило оценить источники неопределенности измерений [250] и провести исследования метрологических характеристик сформированных многофункциональных эталонных комплексов (таблица 2.4), в том числе с учетом деления на группы ГС (таблица 1.12). Таблица 2.3 – Оценка стандартной неопределённости комплексов многофункциональных эталонных установок

Комплексы многофункциональных эталонных установок	Оценка стандартной неопределённости комплексов
Комплекс №1 для определения чистоты вещества (газа): - Установки на базе хроматографов с набором различных типов детекторов, в том числе масс-спектрометрическим, и колонок, в том числе для ввода жидких проб - ИК и УФ установки высокого разрешения с набором кювет, в том числе многоходовой	$u(x_B) = \sqrt{\sum_{i=1}^n u^2(x_i) + \sum_{j=1}^m u^2(x_j)}$ $u(x_B) = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^n (x_i^{CM})\right)^2 \cdot u^2(K_{\text{раз}}) + K_{\text{раз}}^2 \cdot \sum_{i=1}^n u^2(x_i^{CM})}$

Продолжение таблицы 2.3

Комплексы многофункциональных эталонных установок	Оценка стандартной неопределённости комплексов
Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей: - Двуплечие весы на специальном фундаменте в комплексе с дозирующими установками - Компаратор массы - Установки, обеспечивающие приготовление динамических ГС с использованием ИМ	$u(x_B) = \sqrt{\sum_{l=1}^{N_{\text{иг}}} \sum_{j=1}^{N_l^{\text{np}}} \left(\frac{\partial x_B}{\partial x_{j,l}^{\text{np}}} \right)^2 \cdot u^2(x_{j,l}^{\text{np}}) + \sum_{w=1}^{N_{\text{рез}}} \left(\frac{\partial x_B}{\partial m_w} \right)^2 \cdot u^2(m_w)}$ $u_o(\rho_B) = \sqrt{u_o^2(G) + u_o^2(Q)}$ $u_o(G) = \sqrt{u_0^2(\Delta M) + u_o^2(\omega_B)^2 + u_o^2(\tau) + u_o^2(G_{\Delta T})}$ $u_0(\Delta M) = \sqrt{u_S^2(\Delta M) + u_{\text{век}}^2(\Delta M) + 2 \cdot (V \cdot u(\rho))^2 + 2 \cdot (\rho \cdot u(V))^2} \cdot \frac{1}{\Delta M} \cdot 100$ $u_S(\Delta M) = \sqrt{S_{M1}^2 + S_{M2}^2}$ $u_o(G_{\Delta T}) = 2,3 \cdot \alpha \cdot u(\Delta T) \cdot 100$
Комплекс №3 для проведения верификации с целью отбора образцов для изготовления ЭС	$u(x_i) = \sqrt{u_B^2 + u_{A_i}^2 + u_{A_B}^2}$
Комплекс № 4 генераторов газовых смесей	$u_o(x_B) = \sqrt{\left(\frac{Q_{\text{ГР}}}{Q_B + Q_{\text{ГР}}} \right)^2 \cdot (u_o^2(Q_B) + u_o^2(Q_{\text{ГР}})) + u_o^2(x_B^I) + \left(\frac{Q_{\text{ГР}} \cdot x_B^{\text{ГР}}}{Q_B \cdot x_B^I} \cdot u_o(x_B^{\text{ГР}}) \right)^2}$ $u_o(\rho_B) = \sqrt{u_o^2(G) + u_o^2(Q)}$
Специализированный комплекс №5: - Установки генерирования горючих и взрывоопасных компонентов в ГС - Установки генерирования молярной доли озона - Установка для измерений молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ и соотношения изотопов в газовых смесях	$u_o(\rho_B) = \sqrt{\left(\frac{Q_{\text{ГР}}}{Q_B \cdot \frac{24,05}{\mu} + Q_{\text{ГР}}} \right)^2 \times (u_o^2(Q_B) + u_o^2(Q_{\text{ГР}})) + u_o^2(\omega_B) + \left(\frac{Q_B \cdot 24,05}{Q_B \cdot \frac{24,05}{\mu} + Q_{\text{ГР}}} \cdot \frac{\mu}{\mu} \right)^2 \cdot u_o^2(\mu)}$ $u_c(x) = \sqrt{(c_1 \cdot u_{c1})^2 + (c_2 \cdot u_{c2})^2 + (c_3 \cdot u_{c3})^2 + (c_4 \cdot u_{c4})^2 + (c_5 \cdot u_{c5})^2}$ $u_c(x) = \sqrt{u_{A1}^2 + u_{\text{CCO}}^2 + u_{\text{ГХ}}^2}$
<i>Примечание. Эспликация</i> $u(x_B)$ – абсолютная стандартная неопределенность молярной доли основного компонента B в ЧГ (или веществе), %; $u(x_i)$ – стандартная неопределенность результата измерений молярной доли i-го примесного компонента, %; $u(K_{\text{раз}})$ – стандартная неопределенность коэффициента разбавления ЧГ;	

Продолжение таблицы 2.3

Комплексы многофункциональных эталонных установок	Оценка стандартной неопределённости комплексов
	$u(x_i^{CM})$ – стандартная неопределенность молярной доли i-го примесного компонента в ГС после разбавления, %; N^{HG} – количество исходных газов в приготовленной на данном этапе смеси; N^{HG} – количество чистых газов, используемых при приготовлении смеси; $x_{j,l}^{np}$ – стандартная неопределенность j-ой примеси в l-ом исходном газе, ед.; N_l^{np} – количество примесей в l-ом исходном газе; $u(x_{j,l}^{np})$ – стандартная неопределенность молярной доли j-ой примеси в l-ом исходном, ед.; $\frac{\partial x_B}{\partial x_{j,l}^{np}}$ – коэффициент влияния неопределённости молярной доли j-ой примеси в l-ом исходном газе на молярную долю определяемого компонента B, ед./ед.; $u(m_w)$ – стандартная неопределенность массы w-ой дозы, г; $\frac{\partial x_B}{\partial m_w}$ – коэффициент влияния массы w-ой дозы на молярную долю определяемого компонента B, ед./г; $N^{доз}$ – общее количество дозирования на всех этапах приготовления смеси; $u(x_{B1})$ и $u(x_{B2})$ – стандартная неопределенность определяемого компонента B в двух приготовленных на текущем этапе смесях, ед.; $u_{oc}(x)$ – суммарная стандартная неопределенность молярной доли озона, %; $u_o(G)$ – относительная стандартная неопределенность производительности источника микропотоков (ИМ), %; $u_o(\rho_B)$ – относительная стандартная неопределенность массовой концентрации определяемого компонента B, %; $u_o(Q)$ – относительная стандартная неопределенность измерений объемного расхода газа-разбавителя, %; $u_o(Q) = \frac{\delta(Q)}{\sqrt{3}}$, где $\delta(Q)$ – пределы допускаемой относительной погрешности измерений объемного расхода газа-разбавителя, %; S_{M1} – среднее квадратическое отклонение результата измерения массы ИМ при первоначальном взвешивании, мкг; S_{M1} – среднее квадратическое отклонение результата измерения массы ИМ при конечном взвешивании, мкг; $u_{вес}(\Delta M)$ – стандартная неопределенность, обусловленная нестабильностью весов, мкг; $u(\rho)$ – стандартная неопределенность значения плотности воздуха (газовой среды) при измерении массы ИМ, мкг/см³; $u(V)$ – стандартная неопределенность значения объема ИМ, см³; $u_o(\omega)$ – относительная стандартная неопределенность массовой доли основного компонента B в чистом веществе, которым заполнен ИМ, %; $u_o(\tau)$ – относительная стандартная неопределенность измерений интервала времени между взвешиваниями ИМ, %;

Окончание таблицы 2.3

Комплексы многофункциональных эталонных установок	Оценка стандартной неопределённости комплексов
	α - температурный коэффициент производительности ИМ, °C⁻¹ $u_o(G_{\Delta T})$ - относительная стандартная неопределенность производительности ИМ, обусловленная отличием температуры термостатирования ИМ при определении его производительности (аттестации) и его использовании, %; $u_o(Q_B)$ - относительная стандартная неопределенность измерений массового расхода исходной жидкости (компонент В), %; $u_o(\mu)$ - относительная стандартная неопределенность молярной массы компонента В, %. $u_{0c}(x)$ – суммарная стандартная неопределенность молярной доли озона, %; u_{c1} – стандартная неопределенность сечения поглощения озона σ на длине волны 253,7 нм при коэффициенте чувствительности $c_1 = -\frac{Rt \ln(T)}{N_A p L \sigma^2}$; u_{c2} – стандартная неопределенность оптической длины пути L при коэффициенте чувствительности $c_2 = -\frac{Rt \ln(T)}{N_A p L^2 \sigma}$; u_{c3} – стандартная неопределенность коэффициента направленного пропускания T при коэффициенте чувствительности $c_3 = \frac{Rt}{T N_A p L \sigma}$; u_{c4} – стандартная неопределенность измерения температуры t при коэффициенте чувствительности $c_4 = \frac{R \ln(T)}{N_A p L \sigma}$; u_{c5} – стандартная неопределенность измерения давления p при коэффициенте чувствительности $c_5 = -\frac{Rt \ln(T)}{N_A p^2 L \sigma}$; $u_0(x_B^I)$ – относительная стандартная неопределенность молярной доли компонента В в исходном газе (газовой смеси), % $u_0(x_B^{IP})$ – относительная стандартная неопределенность молярной доли компонента В в газе-разбавителе смеси), % u_{AI} - стандартная неопределенность измерений дельта значения отношения изотопов, оцененная по типу А, ‰; u_{CCO} - абсолютная стандартная неопределенность, связанная с неопределенностью сертифицированных стандартных образцов дельта значения отношения изотопов, ‰; $u_{ГХ}$ - абсолютная стандартная неопределенность установления градуировочной характеристики, ‰

В результате исследования МХ установок в каждом комплексе, были определены относительная стандартная неопределенность типа А, относительная стандартная неопределенность типа В, относительная расширенная неопределенность при $k=2$ и был создан ГПЭ нового поколения с комплексами многофункциональных эталонных установок (таблица 2.4) для воспроизведения единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах [14, 32].

Таблица 2.4 – ГПЭ на основе комплексов multifunctional установок

Комплексы multifunctional эталонных установок	Группы ГС (таблица 1.12) с определяемыми компонентами	Диапазон измерений молярной доли	Относительная стандартная неопределенность типа А, %	Относительная стандартная неопределенность типа В, %	Относительная расширенная неопределенность ($k=2$), %
Комплекс № 1: - установки на базе хроматографов с детекторами ДТП, ПИД, ГИД - установка на базе хроматографа с масс-спектрометрическим детектором	He, H ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , O ₂ , Ne, Xe, Kr, CH ₄ , C ₂ H ₅ OH, Cl ₂ , HCl, HF, углеводороды C ₅ -C ₉ , C ₁₀ - C ₄₀ и др.	99,95 – 99,99999 % (для основного компонента)	$1 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-4}$ – $1,6 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-4}$ – $3,3 \cdot 10^{-6}$
		$1 \cdot 10^{-7}$ – 5 % (для примесей)	5,7 – 0,03	3,2 – 0,2	13 – 0,4
		Массовая доля 0,010 – 99,99 %	$0,20$ – $3,0 \cdot 10^{-3}$	$0,15$ – $4,0 \cdot 10^{-3}$	0,5 – 0,010
	H ₂ , N ₂ , Ar, CO, CO ₂ , O ₂ , Ne, Xe, Kr, C ₁ -C ₁₀ и др.	Массовая концентрация 0,10 – 6,0 мг/см ³	0,20 – 0,10	0,15 – 0,11	0,5 – 0,3
		$1,0 \cdot 10^{-7}$ – 5 %	5,0 – 0,1	4,0 – 0,1	13 – 0,3
		$5,0 \cdot 10^{-7}$ – 1,0 %	2,0 – 0,3	1,1 – 0,3	4,5 – 0,9
	углеводородные, кислород-, азот-, галоген- содержащие органические соединения и др.				

Продолжение таблицы 2.4

Комплексы многофункциональных эталонных установок	Группы ГС (таблица 1.12) с определяемыми компонентами	Диапазон измерений молярной доли	Относительная стандартная неопределенность типа А, %	Относительная стандартная неопределенность типа В, %	Относительная расширенная неопределенность ($k=2$), %
- установка на базе хроматографа в комплекте с автосемплером и анализатором плотности жидкости	C ₂ H ₅ OH	Массовая доля 0,010 – 99,99 % Массовая концентрация 0,10 – 6,0 мг/см ³	0,20–3,0·10 ⁻³ 0,20 – 0,10	0,15–4,0·10 ⁻³ 0,15 – 0,11	0,5 – 0,010 0,5 – 0,3
- установка на базе хроматографа с дозатором жидких проб	C ₁₀ -C ₄₀ NO, NO ₂ , CO, SO ₂ , H ₂ S, NH ₃ , HCl, HF, CF ₄ , SF ₄ , Cl ₂ , меркаптаны и др.	5·10 ⁻⁴ – 5 % 5·10 ⁻⁵ – 99,95 %	1,9 – 0,1 1,0 – 0,01	1,6 – 0,1 1,7 – 0,01	5– 0,3 4 – 0,03
- установка на базе ИК-Фурье спектрометров с набором кювет	NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , HCl, HF, CF ₄ , SF ₄ NH ₃ и др.	5·10 ⁻⁵ – 99,95 %	1,0 – 0,01	1,7 – 0,01	4 – 0,03
- установки на базе УФ спектрофотометров	NO ₂ , NH ₃ , Cl ₂ , SO ₂ , меркаптаны и др.	1·10 ⁻³ – 10 %	1,0 – 0,15	0,75 – 0,18	2,5 – 0,5

Продолжение таблицы 2.4

Комплексы многофункциональных эталонных установок	Группы ГС (таблица 1.12) с определяемыми компонентами	Диапазон измерений молярной доли	Относительная стандартная неопределенность типа А, %	Относительная стандартная неопределенность типа В, %	Относительная расширенная неопределенность ($k=2$), %
Комплекс №2 - на основе уникальных двуплечие весов на специальном фундаменте в комплексе с дозирующими установками и компаратором массы - на основе установок, обеспечивающих приготовление динамических ГС с использованием ИМ	CO, CO ₂ , O ₂ , CH ₄ , NO, NO ₂ , H ₂ S, SO ₂ , бензол, толуол, ксилолы и др.	1,5·10 ⁻⁸ – 99,95 % Массовая концентрация	2,3 – 7·10 ⁻⁴	2,4 – 7·10 ⁻⁴	6,6 – 2,0·10 ⁻³
	NO ₂ , H ₂ S, SO ₂ , Cl ₂ , HCl, HF, ацетон, гексан, хлороформ, бензол, толуол, ксилолы и др.	1,0·10 ⁻⁶ – 1,5·10 ³ мг/м ³	1,2 – 0,27	1,3 – 0,3	3,5 – 0,8
Комплекс №3 на основе высокоточных газоаналитических приборов различного принципа действия: - оптико-абсорбционные газоанализаторы - оптико-акустические газоанализаторы - электрохимические газоанализаторы	NO, NO ₂ , NH ₃ , H ₂ S, SO ₂ , Cl ₂ , HCl, HF, CH ₄ , CO, O ₂ и др.	5·10 ⁻⁶ – 99,95 %	2,4 – 0,001	2,3 – 0,001	6,6 – 0,003
	NO, NO ₂ , NH ₃ , H ₂ S, SO ₂	1,0·10 ⁻⁴ – 5,0 %	0,4 – 0,10	0,3 – 0,07	1,0 – 0,2
	CO, C ₂ H ₅ OH	1,0·10 ⁻⁴ – 5,0 %	0,24 – 0,04	0,3 – 0,03	1,0 – 0,1
	O ₂ , Cl ₂ , HCl	5·10 ⁻⁷ – 1,0 %	4,4 – 0,10	3,2 – 0,2	10 – 0,5

Продолжение таблицы 2.4

Комплексы многофункциональных эталонных установок	Группы ГС (таблица 1.12) с определяемыми компонентами	Диапазон измерений молярной доли	Относительная стандартная неопределенность типа А, %	Относительная стандартная неопределенность типа В, %	Относительная расширенная неопределенность ($k=2$), %
- пламенно-ионизационный газоанализатор	углеводороды в пересчете на CH_4	$1,0 \cdot 10^{-4} - 99,5 \%$	0,7 – 0,003	0,7 – 0,005	2,0 – 0,012
- ИК газоанализатор	CO	$5 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-3} \%$	0,4 – 0,10	0,3 – 0,07	1,0 – 0,2
- хемилюминесцентные газоанализаторы	$\text{NO}, \text{NO}_2, \text{NH}_3$	$1,5 \cdot 10^{-8} - 3 \%$	3,8 – 0,20	3,3 – 0,5	10 – 1,0
- флуоресцентный газоанализатор	$\text{H}_2\text{S}, \text{SO}_2$	$1,5 \cdot 10^{-8} - 1 \%$	3,8 – 0,20	3,3 – 0,5	10 – 1,0
- флуориметрический анализатор	CH_2O	$1,0 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3} \%$	0,4 – 0,10	0,9 – 0,5	2,0 – 1,0
- спектрофотометр	$\text{F}_2, \text{HF}, \text{HCl}, \text{NH}_3,$ $\text{CO}_2, \text{фосген}, \text{арсин},$ амины и др.	$5 \cdot 10^{-6} - 99,95 \%$	$2,0 - 1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 - 1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,4 - 3 \cdot 10^{-3}$
Комплекс № 4 генераторов газовых смесей	$\text{CO}, \text{CO}_2, \text{O}_2, \text{CH}_4,$ $\text{NO}, \text{NO}_2, \text{SO}_2,$ бензол, толуол, ксилолы и др.	$1 \cdot 10^{-7} - 10 \%$ Массовая концентрация $8 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^3 \text{ мг/м}^3$	1,8 – 0,15 0,85 – 0,35 при $n = 15$	1,7 – 0,15 0,91 – 0,37	

Продолжение таблицы 2.4

Комплексы многофункциональных эталонных установок	Группы ГС (таблица 1.12) с определяемыми компонентами	Диапазон измерений молярной доли	Относительная стандартная неопределенность типа А, %	Относительная стандартная неопределенность типа В, %	Относительная расширенная неопределенность ($k=2$), %
Специализированный комплекс № 5 - для воспроизведения единиц содержания горючих и взрывоопасных компонентов	Предельные углеводороды ряда $C_5 - C_{13}$, ароматические углеводороды (бензол, толуол, стирол и др.), спирты (метанол, этанол и др.), кетоны и др.	Массовая концентрация в пересчете на довзрывоопасную концентрацию $1,5 \cdot 10^3 - 2,0 \cdot 10^5$ мг/м ³			
- для воспроизведения единиц содержания озона, отношения изотопов углерода	O_3	(5–50 % НКПР)	0,55	0,50	1,5
- генераторы озона, анализаторы озона	$^{12}CO_2$	$1,0 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$ %	$2,0 - 2 \cdot 10^{-3}$	1,1	4,6 – 2,2
- анализатор отношения изотопов	$^{13}CO_2$	0,010 – 99 %	0,05	0,98	2,0
	$^{13}CO_2$	0,00010 – 1,10 %	0,05	0,48	1,0
	$\delta^{13}C_{VPDB}$	- 55 – - 4 ‰	0,1 – 1,2	0,17 – 2,2	0,4 – 5,0

Таким образом, создан Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах, который обеспечивает воспроизведение и передачу единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных смесях, в чистом этаноле и водных растворах этанола со средними квадратическими отклонениями (далее – СКО) результатов измерений, неисключенными систематическими погрешностями и соответствующими стандартными и расширенными неопределенностями, которые не превышают значений приведённых в таблице 2.5 [14].

Таблица 2.5 – Метрологические характеристики ГПЭ

Применение ГПЭ	Диапазон	Метрологическая характеристика	Значение
Воспроизведение и передача единицы молярной доли компонентов в чистых веществах (газах), в ГС, в том числе ГКС	от $1,5 \cdot 10^{-8} \%$ до 99,99999 %	СКО результата измерений S_0 , при проведении 10 независимых измерений в зависимости от диапазона измерений	от 2,4 % до $3,0 \cdot 10^{-7} \%$
		неисключенная систематическая погрешность θ_0 (при доверительной вероятности $P = 0,95$)	от 4,4 % до $3,0 \cdot 10^{-6} \%$
		стандартная неопределенность, оцениваемая по типу А, u_{A0} , при проведении 10 независимых измерений	от 2,4 % до $3,0 \cdot 10^{-7} \%$
		стандартная неопределенность, оцениваемая по типу В, u_{B0}	от 2,3 % до $1,6 \cdot 10^{-6} \%$
		относительная расширенная неопределенность $U (k=2)$	от 6,6 % до $3,3 \cdot 10^{-6} \%$
Воспроизведение и передача единицы массовой концентрации компонентов в ГС	от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,0 \cdot 10^5$ мг/м ³	СКО результата измерений S_0 , при проведении 15 независимых измерений в зависимости от диапазона измерений	от 1,2 % до 0,27 %
		неисключенная систематическая погрешность θ_0 (при доверительной вероятности $P = 0,95$)	от 2,5 % до 0,57 %

Продолжение таблицы 2.5

Применение ГПЭ	Диапазон	Метрологическая характеристика	Значение
Воспроизведение и передача единицы массовой концентрации компонентов в ГС	от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,0 \cdot 10^5$ мг/м ³	стандартная неопределенность, оцениваемая по типу А, u_{A0} , при проведении 15 независимых измерений	от 1,2 % до 0,27 %
		стандартная неопределенность, оцениваемая по типу В, u_{B0}	от 1,3 % до 0,30 %
		относительная расширенная неопределенность $U (k=2)$	от 3,5 % до 0,8 %
Воспроизведение единицы массовой доли основного вещества в исходном чистом этаноле и водных растворах этанола	от 0,010 до 99,99 %	СКО результата измерений S_0 , при проведении 10 независимых измерений в зависимости от диапазона измерений	от 0,20 % до $3,0 \cdot 10^{-3}$ %
		неисключенная систематическая погрешность θ_0 (при доверительной вероятности $P=0,95$)	от 0,29 % до $7,6 \cdot 10^{-3}$ %
		стандартная неопределенность, оцениваемая по типу А, u_{A0} , при проведении 10 независимых измерений	от 0,20 до $3,0 \cdot 10^{-3}$
		стандартная неопределенность, оцениваемая по типу В, u_{B0}	от 0,15 % до $4,0 \cdot 10^{-3}$ %
		относительная расширенная неопределенность $U (k=2)$	от 0,5 % до 0,010 %
Воспроизведение и передача единицы массовой концентрации этанола в водных растворах	от 0,10 до 6,0 мг/см ³	СКО результата измерений S_0 , при проведении 10 независимых измерений в зависимости от диапазона измерений	от 0,20 % до 0,10 %
		неисключенная систематическая погрешность θ_0 (при доверительной вероятности $P=0,95$)	от 0,29 % до 0,21 %
		стандартная неопределенность, оцениваемая по типу А, u_{A0} , при проведении 10 независимых измерений	от 0,20 до 0,10

Окончание таблицы 2.5

Применение ГПЭ	Диапазон	Метрологическая характеристика	Значение
Воспроизведение и передача единицы массовой концентрации этанола в водных растворах	от 0,10 до 6,0 мг/см ³	стандартная неопределенность, оцениваемая по типу В, $u_{\text{В}}$	от 0,15 % до 0,11 %
		относительная расширенная неопределенность $U (k=2)$	от 0,5 % до 0,3 %

Исследование МХ ГПЭ представлено в протоколах исследований, приведенных в Приложении А.

В состав ГПЭ входит сервер - информационная система (ИС) обеспечения функционирования эталонных комплексов и установок ГПЭ. Разработано программное обеспечение «Модуль расчета бюджета неопределенности значений молярной доли компонентов первичных эталонных газовых смесей». Сертификат соответствия № ПО ИМ-03-2018 от 25.05.2018 (Приложение Б). Программное обеспечение является неотъемлемой частью ИС, предназначенное для воспроизведения и передачи единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах и применяемого для расчета бюджета неопределенности молярной доли компонентов первичных эталонных газовых смесей в соответствии с [220, 237]. Протокол проверки правильности работы Модуля приведен в Приложении Б.

Наличие комплексов многофункциональных эталонных установок привело к необходимости разработки контроля стабильности воспроизведения единиц содержания компонентов ГПЭ в целом взамен существующих отдельных методов контроля каждой эталонной установки ГПЭ.

2.3 Контроль стабильности воспроизведения единиц содержания компонентов ГПЭ

Для решения задачи оценки стабильности воспроизведения единицы молярной доли компонентов в различных газовых смесях на ГПЭ разработана процедура комплексной верификации единицы молярной доли компонентов в газовых средах. Процедура комплексной верификации представляет собой верификацию высокоточных газовых смесей, изготовленных в количестве не менее 2-х экземпляров, каждый из которых изготовлен как единичный экземпляр в индивидуальном порядке из индивидуальных исходных чистых газов, которые были аттестованы на примеси на соответствующих эталонных установках, и были использованы только для изготовления данного конкретного экземпляра высокоточной газовой смеси.

Комплексная верификация позволит оценить результат воспроизводимости на основе изготовления единичных экземпляров газовых смесей одного номинального содержания компонентов, полностью независимо изготовленных друг от друга, и позволит контролировать стабильность воспроизведения единиц молярной доли компонентов путем периодического изготовления представительных газовых смесей на ГПЭ.

Основной задачей является проведение постоянной комплексной верификации для определения стабильности воспроизведения единицы молярной доли компонентов в газовых средах ГПЭ.

Результат оценки стабильности воспроизведения единицы содержания компонентов в газовой смеси из одной группы газовых смесей (таблица 1.12) можно будет распространить на стабильность воспроизведения единицы молярной доли компонентов для всей группы газовых смесей.

Процедура проведения комплексной верификации включает в себя следующие этапы:

- 1 Установление требований к чистоте исходных чистых газов, планируемых к использованию для изготовления высокоточных газовых смесей в баллонах под давлением, а также их закупка. На первом этапе согласно установленным требованиям к чистоте исходных чистых газов осуществляется закупка исходных чистых газов, которые будут использоваться как для изготовления непосредственно участвующей в оценке стабильности воспроизведения ГПЭ высокоточной газовой смеси в баллоне под давлением (1 экземпляр газовой смеси), так и для изготовления калибровочных газовых смесей, которые будут использованы для измерения молярной доли примесей в самих исходных чистых газах. Кроме того, исходные чистые газы будут использованы как газы-носители в хроматографической и хромато-масс-спектрометрической аппаратуре и требования к чистоте их (например, к гелию, аргону), установлена на уровне особой чистоты. Примеры требований к чистоте исходных чистых газов, которые будут использоваться для проведения комплексной верификации, приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 - Чистые газы

Наименование чистого газа	Требования к примесям по закупке чистых газов		Требования к примесям в чистых газах по НТД (ТУ, ГОСТ)		
	Примесь	об. доля, млн ⁻¹ , не более	НТД	Примесь	об. доля, млн ⁻¹ , не более
Гелий газообразный высокой чистоты, марки 6.0	Водород	0,05	ТУ 0271-001-45905715-02 (с изм. 1, 2) 99,9999 %	Водород	0,05
	Азот	0,45		Азот	0,45
	Метан	0,1		УВ в пересчете на метан	0,1
	Неон	0,15		Неон	0,15
	Вода	2,0		Вода	2,0
	Кислород + аргон	0,15		Кислород + аргон	0,15
	Оксид углерода + диоксид углерода	0,1		Оксид углерода + диоксид углерода	0,1
Аргон газообразный высокой чистоты, марки 5.5	Кислород	1,0	ТУ 2114-006-45905715-2010 99,9995 %	Кислород	1,0
	Азот	2,0		Азот	2,0
	Диоксид углерода	0,1		Диоксид углерода	0,1
	Метан	0,2		Метан	0,2
	Водород	0,5		Водород	0,5
	Вода	3		Вода	3
Азот газообразный	Кислород	5	ГОСТ 9293-74 [251] особой чистоты 1 сорт 99,999 %	Кислород	5
	Вода	7		Вода	7
	Сумма углеводородов	3		Водород	2,0
	Аргон + неон + гелий	5		УВ в пересчете на метан	3
			ТУ 2114-004-05798345-2009 высокой чистоты 99,999 %	Кислород	5
				Водород	1,0
				Оксид углерода	0,5
				Диоксид углерода	0,5
				Метан	0,5
				Вода (масс.)	7

Продолжение таблицы 2.6

Наименование чистого газа	Требования к примесям по закупке чистых газов		Требования к примесям в чистых газах по НТД (ТУ, ГОСТ)		
	Примесь	об. доля, млн ⁻¹ , не более	НТД	Примесь	об. доля, млн ⁻¹ , не более
Метан газообразный	Этан + пропан Кислород + азот Оксид углерода	2,5 5 0,02	ТУ 54-841-87 99,9 %	Этан + пропан Кислород + азот Вода	300 700 0,03 г/м ³
Водород газообразный	Кислород + аргон Азот Метан Вода	2 5 3 20	ТУ 2114-016-78538315-2008 марка Б: 99,9999 %	Кислород Азот Вода	0,2 0,8 2,0
			ГОСТ Р 51673-2000 [252] 1 сорт 99,999 %	Кислород + аргон Азот Метан Вода	2 5 3 20
Кислород газообразный особой чистоты	Азот + аргон Метан Диоксид углерода Оксид углерода Водород Вода	7 1,0 1,0 0,5 0,5 5	ТУ 2114-001-05798345-2007 99,999 %	Азот + аргон Неон Криптон Ксенон Метан Диоксид углерода Вода	7 0,25 0,25 0,25 1,0 1,0 9
Оксид углерода	Азот Водород Кислород + аргон Сумма углеводородов	750 250 60 50	ТУ 6-02-07-101-86 98 %	Азот Кислород Водород Вода	2% 500 3000 500
Двуокись углерода жидкая высший сорт	Кислород + азот Вода Метан + этан Оксид углерода	80 10 5 2	ГОСТ 8050-85 [253] высший сорт 99,8 %	Вода	0,037 г/м ³

Продолжение таблицы 2.6

Наименование чистого газа	Требования к примесям по закупке чистых газов		Требования к примесям в чистых газах по НТД (ТУ, ГОСТ)		
	Примесь	об. доля, млн ⁻¹ , не более	НТД	Примесь	об. доля, млн ⁻¹ , не более
Оксид азота	Оксид диазота + диоксид азота	800	марка 3.0 99,9 – 99,94 %	Азот Оксид диазота Вода Диоксид углерода	500 240 10 200
Диоксид азота:	-		Марка 2.5 99,5 – 99,8 %	Азот Оксид диазота Вода Диоксид углерода	2000 1200 20 1000
Диоксид серы	Нелетучий остаток Вода	100 200	ГОСТ 2918-79 [254]	Нелетучий остаток Мышьяк Вода	100 масс. 0,04 масс. 200 масс.
Аммиак	Вода Кислород Азот Оксид углерода Диоксид углерода Сумма углеводородов Метан	1,0 1,0 4 1,0 1,0 0,5 0,5	ТУ 2114-005-16422443-2003 особой чистоты 5.0 99,999 %	Вода Азот Кислород Водород Метан Диоксид углерода Оксид углерода	10 5 5 5 5 5 1,0
Пропан сжиженный	Азот + метан + этан Пропилен + бутан Сероводород + меркаптановая сера	500 500 20	ТУ 51-882-90 99,8%	Азот + метан + этан Пропилен + бутан Сероводород + меркаптановая сера	500 1500 20

Продолжение таблицы 2.6

Наименование чистого газа	Требования к примесям по закупке чистых газов		Требования к примесям в чистых газах по НТД (ТУ, ГОСТ)		
	Примесь	об. доля, млн ⁻¹ , не более	НТД	Примесь	об. доля, млн ⁻¹ , не более
Этилен	Пропилен	50	ГОСТ 25070-2013 [255] 99,9 %	Пропилен	50
	Метан + этан	1000		Метан + этан	1000
	Ацетилен	10		Ацетилен	10
	Пропадиен + бутадиен	5		Пропадиен + бутадиен	5
	Двуокись углерода	10		Двуокись углерода	10
	Окись углерода	5		Окись углерода	5
	Метанол	10		Метанол	10
	Аммиак	1,0		Аммиак	10
Неон	гелий	0,8	ТУ 6-21-9-78 99,998 %	Гелий	8
	азот	1,0		Азот	1,0
	кислород	0,5		Кислород	0,5
	метан.	0,01		Метан	0,1
	вода	1,0		Вода	1,0
	водород	0,5		Водород	0,5
Ацетилен растворенный марки А	Воздух и другие малорастворимые в воде газы	5000	ГОСТ 5457-75 [256] 99,5 %	Воздух и другие малорастворимые в воде газы	5000
	Фосфористый водород	50		Фосфористый водород	50
	Сероводород	20		Сероводород	20
	Вода	0,4 г/м ³		Вода	0,4 г/м ³

Продолжение таблицы 2.6

Наименование чистого газа	Требования к примесям по закупке чистых газов		Требования к примесям в чистых газах по НТД (ТУ, ГОСТ)		
	Примесь	об. доля, млн ⁻¹ , не более	НТД	Примесь	об. доля, млн ⁻¹ , не более
Фтористый водород, марка А	Вода Восстановители в пересчете на сернистый газ Серная кислота Кремнефтористоводородная кислота	300 масс. 70 масс. 50 масс. 100 масс.	ГОСТ 14022-88 [257] 99,95 %	Вода Восстановители в пересчете на сернистый газ Серная кислота Кремнефтористоводородная кислота	300 масс. 70 масс. 50 масс. 100 масс.
Н-бутан, (бутан нормальный сжиженный)	Нео-пентан Пропан Транс-2-бутен + цис-2-бутен	400 5 20	ТУ 51-946-90 99,75 %	пропан + изобутан+бутелен сероводород + меркапт.сера	2500 50
Бензол	Толуол Гексан	500 10	ГОСТ 5955-75 [258]	тиофен нелетучий остаток общая сера вода	1,0 масс. 5 масс. 0,5 масс. 200 масс.
Метанол	Нелетучий остаток Вода	5 500	ТУ 6995-77	нелетучий остаток кислоты щелочи альдегиды железо общая сера вода	5 масс. 10 масс. 2 масс. 10 масс. 0,1 масс. 5 масс. 500 масс.

2 Для измерения молярной доли примесей в исходных чистых газах, применяемых для изготовления высокоточных газовых смесей, будут использоваться калибровочные газовые смеси, по которым будут проводиться измерения примесных компонентов в исходных чистых газах. Калибровочные газовые смеси изготавливаются из исходных чистых газов, с требованиями к основному компоненту и к газу-разбавителю (матричный газ) – на уровне, указанном в таблице 2.6. Из исходных чистых газов изготавливаются гравиметрическим методом калибровочные газовые смеси со значением молярной доли определяемого компонента в смеси, позволяющему провести измерение молярной доли примеси в исходном чистом газе, применяемом в дальнейшем для изготовления высокоточной газовой смеси. В качестве калибровочной газовой смеси изготавливают смесь в том же матричном газе, что и исследуемый газ с содержанием примеси, соответствующим измеряемому содержанию с допуском $\pm 10\%$ от ожидаемого значения.

3 Проведение подготовки эталонной аппаратуры для проведения измерений примесей в исходном чистом газе с изготовлением калибровочной газовой смеси. Подготовка проводится в соответствии с методиками измерений молярной доли соответствующих примесей в чистых газах. Проведение измерений молярной доли примесей в исходном чистом газе по соответствующим методикам измерений на соответствующей эталонной аппаратуре с применением ранее изготовленных калибровочных газовых смесей. Определяется чистота исходных чистых газов.

4 Проводится изготовление одного экземпляра высокоточной газовой смеси гравиметрическим методом из аттестованных на примеси исходных газовых смесей заданного номинального значения молярной доли определяемого компонента в смеси.

5 Для изготовления второго экземпляра высокоточной газовой смеси гравиметрическим методом заданного номинального значения молярной доли определяемого компонента в смеси повторно осуществляется процедура по пп. 2-3. После чего, проводится изготовление второго экземпляра высокоточной газовой смеси гравиметрическим методом из аттестованных на примеси исходных чистых газов заданного того же номинального значения молярной доли определяемого компонента в смеси.

6 Для изготовления N-го экземпляра высокоточной газовой смеси процедура, описанная в п.5 полностью повторяется.

Алгоритм проведения комплексной верификации представлен на рисунке 2.5.

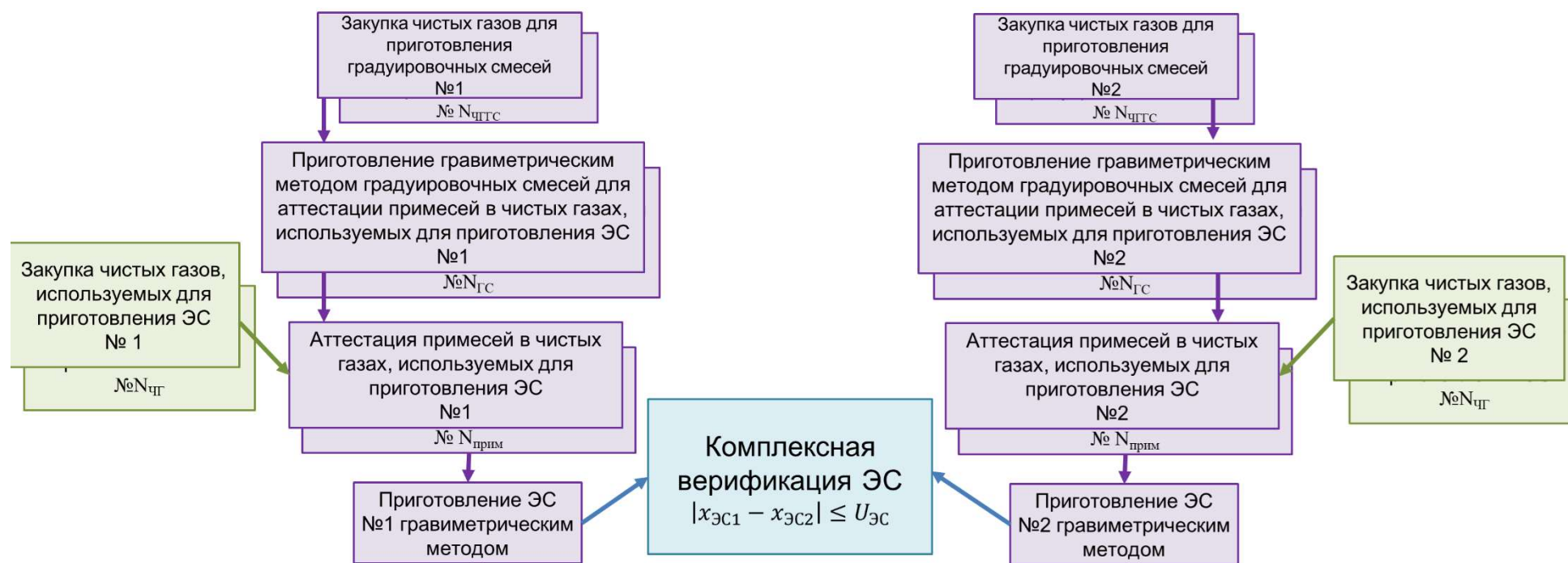


Рисунок 2.5 – Алгоритм комплексной верификации

7 Проведение комплексной верификации N-х экземпляров высокоточных газовых смесей с применением эталонной аппаратуры с учетом вида газовых смесей, с оценкой соответствия разницы измеренных значений, не превышающих относительную расширенную неопределенность при $k=2$, установленную для соответствующего ЭС $U_{ЭС}$, с учетом заданного значения молярной доли определяемого компонента в высокоточных газовых смесях.

Процедура комплексной верификации осуществляется по методике верификации, основным результатом которой является подтверждение сопоставимости смесей, изготовленных в разное время из разных исходных чистых газов [238].

Таким образом, процедура контроля стабильности позволяет оценить результат воспроизводимости на основе изготовления единичных экземпляров газовой смеси одного номинального содержания компонентов, полностью независимо изготовленных друг от друга и которая позволит контролировать стабильность воспроизведения единиц содержания компонентов путем периодического изготовления ЭС на ГПЭ нового поколения (протоколы контроля стабильности приведены в Приложении В).

Аттестация исходного чистого газа на примесные компоненты проводится в соответствии с эталонными методиками измерений, которые входят в состав комплекта документов на ГПЭ.

На первом этапе обозначим количество исходных чистых газов с определяемыми компонентами и исходных чистых газов-разбавителей - $N_{ЭЧГ}$.

Для них существует перечень возможных примесей и оценка максимального содержания этих примесей. Эти данные основаны на анализе технологии получения данных исходных чистых газов и чистых газов – разбавителей (таблица 1). Разработанные методики измерений содержания примесей в исходных чистых газах, в том числе чистых газах – разбавителях, входящие в комплект документации на ГПЭ, включают в себя измерения всех потенциально возможных примесей.

Обозначим количество примесей основного определяемого компонента в исходных чистых газах как $N_{прим}^{осн}$, а количество примесей в чистых газах-разбавителях как $N_{прим}^{разб}$.

Для определения примесей в исходных чистых газах, в том числе чистых газах – разбавителях, приготавливаются калибровочные газовые смеси. Эти смеси используются для калибровки аналитических приборов, входящих в состав соответствующих эталонных установок ГПЭ, для последующего измерения молярной доли примесей в исходных чистых газах.

Количество калибровочных газовых смесей $N_{КТС}$ будет равным сумме количества примесей в исходном чистом газе с основными определяемыми компонентами $N_{прим}^{осн}$ и количества примесей в чистых газах-разбавителях $N_{прим}^{разб}$.

$$N_{KGC} = N_{прим}^{рсн} + N_{прил}^{раз} \quad (2.91)$$

Для определения содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе, используемом для приготовления конечной высокоточной газовой смеси, приготавливается калибровочная газовая смесь, для которой определяемым компонентом является j -ый компонент с содержанием $x_{j,l}^{KGC}$.

2.3.1 Расчет содержания определяемых компонентов в калибровочной газовой смеси, приготавливаемых из исходного чистого газа

При изготовлении j -ой, $j=1..N_{KGC}$, калибровочной газовой смеси используются исходные чистые газы – основные определяемые компоненты и газы - разбавители.

Будем полагать, что для i -ого исходного чистого газа, используемого при приготовлении j -ой калибровочной газовой смеси, используемой для определения содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе, используемом для приготовления конечной высокоточной газовой смеси, известно только то, что молярная доля основного компонента не менее значения $x_{i,j,l}^{OKмин}$, а также имеется информация о перечне возможных примесей в данном исходном чистом газе.

Можно рассматривать данный исходный чистый газ как смесь основного компонента с неизвестной примесью.

Значение молярной доли j -ого компонента в j -ой калибровочной газовой смеси, используемой для определения содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе $x_{j,l}^{KGC}$ рассчитывается по формуле:

$$x_{j,l}^{KGC} = \frac{\sum_i x_{i,j,l}^{j,l} \cdot \frac{\omega_{i,j,l}}{M_{i,j,l}}}{\sum_i \frac{\omega_{i,j,l}}{M_{i,j,l}}} \quad (2.92)$$

где $\omega_{i,j,l}$ - значение массовой доли i -го исходного чистого газа, используемого для приготовления j -ой калибровочной газовой смеси, используемой для определения содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе, $M_{i,j,l}$ - значение молярной массы i -го исходного чистого газа, используемого при приготовлении j -ой калибровочной газовой смеси, используемой для определения содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе $x_{i,j,l}^{j,l}$ – молярная доля j -ого компонента, в i -ом исходном чистом газе, используемом для приготовления

j -ой калибровочной газовой смеси, используемой для определения содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе.

Массовая доля $\omega_{i,j,l}$ рассчитывается в соответствии с выражениями, приведенными в главе 2.1.

Молярная доля $x_{i,j,l}^j$ рассчитывается в зависимости от i -го исходного чистого газа следующим образом:

– если для i -го исходного чистого газа j -ый компонент является основным, то $x_{i,j,l}^{j,l}$ рассчитывается по формуле:

$$x_{i,j,l}^{j,l} = \frac{1 + x_{i,j,l}^{OK_{мин}}}{2} \quad (2.93)$$

– если i -й исходный чистый газ является газом - разбавителем, $x_{i,j,l}^{j,j}$ равно содержанию j -ого компонента в неизвестной примеси $x_{i,j,l}^{j,j \text{ нпр}}$ i -го исходного чистого газа и рассчитывается по формуле:

$$x_{i,j,l}^{j,l} = x_{i,j,l}^{j,l \text{ нпр}} = \frac{1 - x_{i,j,l}^{OK_{мин}}}{2} \quad (2.94)$$

– если i -й исходный чистый газ – газ - разбавитель дозируется через фильтрующий элемент (очиститель), для которого содержание j -ого компонента на выходе фильтрующего элемента не превышает значения $x_{i,j,l}^{j,j \text{ фмакс}}$, указанного в документации на фильтрующий элемент, то содержание определяемого компонента (встречной примеси) в неизвестной примеси в таком исходном чистом газе можно принять равным:

$$x_{i,j,l}^{j,l} = x_{i,j,l}^{j,l \text{ нпр}} = \frac{x_{i,j,l}^{j,j \text{ фмакс}}}{2} \quad (2.95)$$

Значение молярной массы $M_{i,j,l}$ i -го исходного чистого газа рассчитывается по формуле:

$$M_{i,j,l} = M_{i,j,l}^{осн} \cdot \left(\frac{1 + x_{i,j,l}^{OK_{мин}}}{2} \right) + M_{i,j,l}^{нпр} \cdot \left(\frac{1 - x_{i,j,l}^{OK_{мин}}}{2} \right) \quad (2.92)$$

где $M_{i,j,l}^{нпр}$ – молярная масса неизвестной примеси в i -ом исходном чистом газе, используемом для приготовления j -ой калибровочной газовой смеси, используемой для определения содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе, используемом для приготовления высокоточной газовой смеси, г. $M_{i,j,l}^{нпр}$ рассчитывается по формуле:

$$M_{i,j,l}^{нпр} = \frac{M_{i,j,l}^{макс} - M_{i,j,l}^{мин}}{2} \quad (2.96)$$

где $M_{i,j,l}^{мин}$ - молярная масса самой легкой примеси (в данной неизвестной примеси) в i -ом исходном чистом газе, используемом при приготовлении j -ой калибровочной газовой смеси, используемой для определения содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе, используемом для приготовления конечной высокоточной газовой смеси, г/моль, а $M_{i,j,l}^{макс}$ - молярная масса самой тяжёлой примеси в i -ом исходном чистом газе, используемом при приготовлении j -ой калибровочной газовой смеси, используемой для определения содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе, используемом для приготовления конечной высокоточной газовой смеси, г/моль.

Значение стандартной неопределённости молярной доли определяемого компонента в j -ой калибровочной газовой смеси рассчитывается по формуле:

$$u(x_{j,l}^{KTC}) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N_{j,l}^{ИЧГ}} \left(\frac{\partial x_{j,l}^{KTC}}{\partial x_{i,j,l}^{j,l}} \cdot u(x_{i,j,l}^{j,l, nnp}) \right)^2 + \sum_{i=1}^{N_{j,l}^{ИЧГ}} \left(\frac{\partial x_{j,l}^{KTC}}{\partial x_{i,j,l}^{nnp}} \cdot u(x_{i,j,l}^{nnp}) \right)^2 + \sum_{i=1}^{N_{j,l}^{ИЧГ}} \left(\frac{\partial x_{j,l}^{KTC}}{\partial M_{i,j,l}^{nnp}} \cdot u(M_{i,j,l}^{nnp}) \right)^2 + \sum_{m=1}^{N_j^{доз}} \left(\frac{\partial x_{j,l}^{KTC}}{\partial m_{m,j,l}} \cdot u(m_{m,j,l}) \right)^2} \quad (2.97)$$

где $N_{j,l}^{ИЧГ}$ - количество исходных чистых газов, используемых при приготовлении j -ой калибровочной газовой смеси, используемой для определения содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе, используемом для приготовления конечной высокоточной газовой смеси, $N_j^{доз}$ - общее количество дозирования при приготовлении j -ой калибровочной газовой смеси (включая дозирования в промежуточные смеси используемые при приготовлении j -ой калибровочной газовой смеси), используемой для определения содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе, используемом для приготовления конечной высокоточной газовой смеси, $u(m_{w,j})$ - неопределённости масс доз, рассчитанные при приготовлении j -ой калибровочной смеси, используемой для определения содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе, используемом для приготовления конечной высокоточной газовой смеси, коэффициенты

влияния $\frac{\partial x_{j,l}^{KTC}}{\partial m_{m,j,l}}$ рассчитываются в соответствии с выражениями, приведенными в главе 2.1, а

коэффициенты влияния $\frac{\partial x_{j,l}^{KTC}}{\partial x_{i,j,l}^{j,l}}$, $\frac{\partial x_{j,l}^{KTC}}{\partial x_{i,j,l}^{nnp}}$, $\frac{\partial x_{j,l}^{KTC}}{\partial M_{i,j,l}^{nnp}}$ и стандартные неопределённости $u(x_{i,j,l}^{j,l})$ и

$u(x_{i,j,l}^{nnp})$ и $u(M_{i,j,l}^{nnp})$ рассчитываются по формулам:

- если для i -го исходного чистого газа j -ый компонент является основным, то

$$u(x_{i,j,l}^{i,j, nnp}) = 0 \quad (2.98)$$

- если в i -ый исходный чистый газ дозируется через фильтрующий элемент, то неопределенность $u(x_{i,j,l}^{i,j,np})$ рассчитывается по формуле:

$$u(x_{i,j,l}^{i,j,np}) = \frac{x_{i,j,l}^{j,l \text{ макс}}}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (2.99)$$

- если в i -ый исходный чистый газ дозируется напрямую, то неопределенность $u(x_{i,j,l}^{i,j})$ рассчитывается по формуле:

$$u(x_{i,j,l}^{i,j,np}) = \frac{1 - x_{i,j,l}^{OK \text{ мин}}}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (2.100)$$

Неопределенности $u(x_{i,j,l}^{np})$ и $u(M_{i,j,l}^{np})$ рассчитываются по формулам:

$$u(x_{i,j,l}^{np}) = \frac{1 - x_{i,j,l}^{OK \text{ мин}}}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (2.101)$$

$$u(M_{i,j,l}^{np}) = \frac{M_{i,j,l}^{\text{макс}} - M_{i,j,l}^{\text{мин}}}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (2.102)$$

Коэффициенты влияния неопределенностей рассчитываются по формулам:

$$\frac{\partial x_{j,l}^{KGC}}{\partial x_{i,j,l}^{j,l \text{ np}}} = \begin{cases} 0, \text{ если } j\text{-ый компонент основной для } i\text{-ого ИЧГ} \\ n_{i,j,l}, \text{ в других случаях} \end{cases} \quad (2.103)$$

$$\frac{\partial x_{j,l}^{KGC}}{\partial M_{i,j,l}^{np}} = \frac{n_{i,j,l} \cdot \left(x_{j,i}^{KGC} - \frac{1 - x_{i,j,l}^{OK \text{ мин}}}{2} \right) \cdot \left(\frac{1 - x_{i,j,l}^{OK \text{ мин}}}{2} \right)}{M_{i,j,l}} \quad (2.104)$$

$$\frac{\partial x_{j,l}^{KGC}}{\partial x_{i,j,l}^{np}} = n_{i,j,l} \cdot \left(S_{i,j,l} + \frac{(M_{i,j,l}^{np} - M_{i,j,l}^{осн})}{M_{i,j,l}} \cdot \left(x_{j,i}^{KGC} - \frac{1 - x_{i,j,l}^{OK \text{ мин}}}{2} \right) \right) \quad (2.105)$$

где

$$S_{i,j,l} = \begin{cases} -1, \text{ если } j\text{-ый компонент основной для } i\text{-ого ИЧГ} \\ 0, \text{ в других случаях} \end{cases} \quad (2.106)$$

$$n_{i,j,l} = \frac{\frac{X_{i,j,l}}{M_{i,j,l}}}{\sum_{i=1}^{N_{j,l}^{ИЧГ}} \frac{X_{i,j,l}}{M_{i,j,l}}} \quad (2.107)$$

2.3.2 Расчёт содержания примесей в исходных чистых газах, используемых при приготовлении целевых газовых смесей

Примем в дальнейшем, что аналитический сигнал прибора линеаризован, и мы имеем возможность при определении содержания j -ой примеси $x_{j,l}^{np}$ в l -ом исходном чистом газе,

используемом для приготовления конечной высокоточной газовой смеси, использовать метод компарирования. В нулевом газе, используемом для корректировки нулевых показаний аналитического прибора так же возможно наличие данной примеси с молярной долей $x_{j,l}^{HG}$.

Если в качестве нулевого газа используется исходный чистый газ, то содержание аттестуемого компонента в таком нулевом газе будет определяться минимальным допустимым значением содержания основного компонента в нулевом газе $x_{j,l}^{OKHG_{мин}}$. В этом случае содержание примеси в нулевом газе и её стандартная неопределённость рассчитываются по формулам:

$$x_{j,l}^{HG} = \frac{1 - x_{j,l}^{OKHG_{мин}}}{2} \quad (2.108)$$

$$u(x_{j,l}^{HG}) = \frac{1 - x_{j,l}^{OKHG_{мин}}}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (2.109)$$

Для корректировки нулевых показаний прибора может также использоваться очиститель, удаляющий определяемую примесь из нулевого газа. Очиститель характеризуется максимально допустимым содержанием компонента j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе, используемом для приготовления конечной высокоточной газовой смеси, на выходе очистителя $x_{j,l}^{OЧ_{макс}}$. В этом случае содержание примеси в нулевом газе и её стандартная неопределённость рассчитываются по формулам:

$$x_{j,l}^{HG} = \frac{x_{j,l}^{OЧ_{макс}}}{2} \quad (2.110)$$

$$u(x_{j,l}^{HG}) = \frac{x_{j,l}^{OЧ_{макс}}}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (2.111)$$

При определении примеси в исходном чистом газе, калибровочная газовая смесь может подаваться в аналитическую установку как напрямую, так и через установку динамического разбавления, характеризующуюся коэффициентом разбавления $k_{j,l}^{разб}$ с неопределённостью $u(k_{j,l}^{разб})$. Для разбавления может использоваться как нулевой газ, так и отдельный газ - разбавитель, который может подаваться напрямую, так и через очиститель.

При подаче напрямую, молярная доля и стандартная неопределённость молярной доли компонента j -ой примеси в газе разбавителе, используемом при определении молярной доли j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе, используемом для приготовления целевой высокоточной газовой смеси, будет определяться выражениями:

$$x_{j,l}^{GP} = \frac{1 - x_{j,l}^{OKGP_{мин}}}{2} \quad (2.112)$$

$$u(x_{j,l}^{GP}) = \frac{1 - x_{j,l}^{OKGP_{\min}}}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (2.113)$$

где $x_{j,l}^{OKGP_{\min}}$ – минимальное допустимое содержание основного компонента в газе - разбавителе, используемом при определении молярной доли j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе, используемом для приготовления целевой высокоточной газовой смеси.

При подаче через очиститель, молярная доля и стандартная неопределённость молярной доли компонента j -ой примеси в газе - разбавителе, используемом при определении молярной доли j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе, используемом для приготовления целевой высокоточной газовой смеси, будет определяться выражениями:

$$x_{j,l}^{GP} = \frac{x_{j,l}^{OЧ_{\max}}}{2} \quad (2.114)$$

$$u(x_{j,l}^{GP}) = \frac{x_{j,l}^{OЧ_{\max}}}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (2.115)$$

где $x_{j,l}^{OЧ_{\max}}$ – максимально допустимое молярная компонента j -ой примеси на выходе фильтра при разбавлении, при определении молярной доли j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе, используемом для приготовления целевой высокоточной газовой смеси.

Рассмотрим возможные варианты аттестации примеси в исходном чистом газе.

Первый вариант – калибровочная газовая смесь подаётся без разбавления:

В этом случае аналитические сигналы прибора для j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе $A_{j,l}^{np}$ и калибровочной газовой смеси, используемой для определения молярной доли j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе, $A_{j,l}^{KGC}$ будут определяться выражениями:

$$A_{j,l}^{np} = S \cdot (x_{j,l}^{np} - x_{j,l}^{HG}) \quad (2.116)$$

$$A_{j,l}^{KGC} = S \cdot (x_{j,l}^{KGC} - x_{j,l}^{HG}) \quad (2.117)$$

где S – чувствительность аналитической установки, выраженная в единицах аналитического сигнала, поделенного на моль/моль.

Содержание j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе $x_{j,l}^{np}$ рассчитывается по формуле:

$$x_{j,l}^{np} = \frac{A_{j,l}^{np}}{A_{j,l}^{KGC}} (x_{j,l}^{KGC} - x_{j,l}^{HG}) + x_{j,l}^{HG} \quad (2.118)$$

Стандартная неопределенность содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе $u(x_{j,l}^{np})$ будет определяться выражением:

$$u(x_{j,l}^{np}) = \sqrt{\left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial A_{j,l}^{np}} \cdot u(A_{j,l}^{np}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial A_{j,l}^{KGC}} \cdot u(A_{j,l}^{KGC}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{KGC}} \cdot u(x_{j,l}^{KGC}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{HG}} \cdot u(x_{j,l}^{HG}) \right]^2} \quad (2.119)$$

где

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial A_{j,l}^{np}} = \frac{(x_{j,l}^{np} - x_{j,l}^{HG})}{A_{j,l}^{np}} \quad (2.120)$$

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial A_{j,l}^{KGC}} = -\frac{(x_{j,l}^{np} - x_{j,l}^{HG})}{A_{j,l}^{KGC}} \quad (2.121)$$

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{KGC}} = \frac{A_{j,l}^{np}}{A_{j,l}^{KGC}} \quad (2.122)$$

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{HG}} = 1 - \frac{A_{j,l}^{np}}{A_{j,l}^{KGC}} \quad (2.123)$$

В случае, когда нам известно отношение аналитических сигналов $A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC}$ и стандартная неопределённость этого отношения $u(A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC})$, стандартная неопределённость содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе будет определяться выражением:

$$u(x_{j,l}^{np}) = \sqrt{\left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial (A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC})} \cdot u(A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{KGC}} \cdot u(x_{j,l}^{KGC}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{HG}} \cdot u(x_{j,l}^{HG}) \right]^2} \quad (2.124)$$

где

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial (A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC})} = \frac{(x_{j,l}^{KGC} - x_{j,l}^{HG})}{(A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC})} \quad (2.125)$$

Второй вариант – калибровочная газовая смесь подаётся с разбавлением нулевым газом.

В этом случае аналитические сигналы прибора j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе $A_{j,l}^{np}$ и разбавленной калибровочной газовой смеси, используемой для определения молярной доли j -ой примеси в l -ом ИЧГ, $A_{j,l}^{KGC}$ будут определяться выражениями:

$$A_{j,l}^{np} = S \cdot (x_{j,l}^{np} - x_{j,l}^{HG}) \quad (2.126)$$

$$A_{j,l}^{KGC} = S \cdot (x_{j,l}^{KGC} \cdot k_{j,l}^{разб} + (1 - k_{j,l}^{разб}) \cdot x_{j,l}^{HG} - x_{j,l}^{HG}) = S \cdot k_{j,l}^{разб} \cdot (x_{j,l}^{KGC} - x_{j,l}^{HG}) \quad (2.127)$$

Содержание j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе в этом случае рассчитывается по формуле:

$$x_{j,l}^{np} = \frac{A_{j,l}^{np}}{A_{j,l}^{KGC}} \cdot k_{j,l}^{разб} \cdot (x_{j,l}^{KGC} - x_{j,l}^{HG}) + x_{j,l}^{HG} \quad (2.128)$$

Стандартная неопределённость содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе будет определяться выражением:

$$u(x_{j,l}^{np}) = \sqrt{\left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial A_{j,l}^{np}} \cdot u(A_{j,l}^{np}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial A_{j,l}^{KGC}} \cdot u(A_{j,l}^{KGC}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{KGC}} \cdot u(x_{j,l}^{KGC}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial k_{j,l}^{разб}} \cdot u(k_{j,l}^{разб}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{HG}} \cdot u(x_{j,l}^{HG}) \right]^2} \quad (2.129)$$

где

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial A_{j,l}^{np}} = \frac{(x_{j,l}^{np} - x_{j,l}^{HG})}{A_{j,l}^{np}} \quad (2.130)$$

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial A_{j,l}^{KGC}} = - \frac{(x_{j,l}^{np} - x_{j,l}^{HG})}{A_{j,l}^{KGC}} \quad (2.131)$$

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{KGC}} = \frac{A_{j,l}^{np}}{A_{j,l}^{KGC}} \cdot k_{j,l}^{разб} \quad (2.132)$$

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial k_{j,l}^{разб}} = \frac{A_{j,l}^{np}}{A_{j,l}^{KGC}} \cdot (x_{j,l}^{KGC} - x_{j,l}^{HG}) \quad (2.133)$$

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{HG}} = 1 - \frac{A_{j,l}^{np}}{A_{j,l}^{KGC}} \cdot k_{j,l}^{разб} \quad (2.134)$$

В случае, когда нам известно отношение аналитических сигналов $A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC}$ и стандартная неопределённость этого отношения $u(A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC})$, стандартная неопределённость содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе будет определяться выражением:

$$u(x_{j,l}^{np}) = \sqrt{\left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial (A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC})} \cdot u(A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{KGC}} \cdot u(x_{j,l}^{KGC}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial k_{j,l}^{разб}} \cdot u(k_{j,l}^{разб}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{HG}} \cdot u(x_{j,l}^{HG}) \right]^2} \quad (2.135)$$

где

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial (A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC})} = \frac{(x_{j,l}^{KGC} - x_{j,l}^{HG})}{(A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC})} \quad (2.136)$$

Третий вариант – калибровочная газовая смесь подаётся с разбавлением отдельным газом-разбавителем:

В этом случае аналитические сигналы прибора j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе $A_{j,l}^{np}$ и разбавленной калибровочной газовой смеси, используемой для определения молярной доли j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе, $A_{j,l}^{KGC}$ будут определяться выражениями:

$$A_{j,l}^{np} = S \cdot (x_{j,l}^{np} - x_{j,l}^{HG}) \quad (2.137)$$

$$A_{j,l}^{KGC} = S \cdot (x_{j,l}^{KGC} \cdot k_{j,l}^{разб} + (1 - k_{j,l}^{разб}) \cdot x_{j,l}^{GP} - x_{j,l}^{HG}) \quad (2.138)$$

Содержание j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе в этом случае рассчитывается по формуле:

$$x_{j,l}^{np} = \frac{A_{j,l}^{np}}{A_{j,l}^{KGC}} \cdot (x_{j,l}^{KGC} \cdot k_{j,l}^{разб} + (1 - k_{j,l}^{разб}) \cdot x_{j,l}^{ГР} - x_{j,l}^{HG}) + x_{j,l}^{HG} \quad (2.139)$$

Стандартная неопределенность содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе будет определяться выражением:

$$u(x_{j,l}^{np}) = \sqrt{\left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial A_{j,l}^{np}} \cdot u(A_{j,l}^{np}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial A_{j,l}^{KGC}} \cdot u(A_{j,l}^{KGC}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{KGC}} \cdot u(x_{j,l}^{KGC}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial k_{j,l}^{разб}} \cdot u(k_{j,l}^{разб}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{HG}} \cdot u(x_{j,l}^{HG}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{ГР}} \cdot u(x_{j,l}^{ГР}) \right]^2} \quad (2.140)$$

где

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial A_{j,l}^{np}} = \frac{(x_{j,l}^{np} - x_{j,l}^{HG})}{A_{j,l}^{np}} \quad (2.141)$$

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial A_{j,l}^{KGC}} = - \frac{(x_{j,l}^{np} - x_{j,l}^{HG})}{A_{j,l}^{KGC}} \quad (2.142)$$

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{KGC}} = \frac{A_{j,l}^{np}}{A_{j,l}^{KGC}} \cdot k_{j,l}^{разб} \quad (2.143)$$

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial k_{j,l}^{разб}} = \frac{A_{j,l}^{np}}{A_{j,l}^{KGC}} \cdot (x_{j,l}^{KGC} - x_{j,l}^{ГР}) \quad (2.144)$$

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{HG}} = 1 - \frac{A_{j,l}^{np}}{A_{j,l}^{KGC}} \quad (2.145)$$

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{ГР}} = \frac{A_{j,l}^{np}}{A_{j,l}^{KGC}} \cdot (1 - k_{j,l}^{разб}) \quad (2.146)$$

В случае, когда нам известно отношение аналитических сигналов $A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC}$ и стандартная неопределённость этого отношения $u(A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC})$, стандартная неопределенность содержания j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе будет определяться выражением:

$$u(x_{j,l}^{np}) = \sqrt{\left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial (A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC})} \cdot u(A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{ГР}} \cdot u(x_{j,l}^{ГР}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial k_{j,l}^{разб}} \cdot u(k_{j,l}^{разб}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{HG}} \cdot u(x_{j,l}^{HG}) \right]^2 + \left[\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{ГР}} \cdot u(x_{j,l}^{ГР}) \right]^2} \quad (2.147)$$

где

$$\frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial (A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC})} = \frac{(x_{j,l}^{KGC} - x_{j,l}^{HG})}{(A_{j,l}^{np}/A_{j,l}^{KGC})} \quad (2.148)$$

2.3.3 Расчёт содержания определяемого компонента в целевой газовой смеси

Расчёт молярной доли определяемого компонента x^{onp} в высокоточной газовой смеси производится по формуле:

$$x^{onp} = \frac{\sum_{l=1}^{N^{HЧГ}} (x_l^{onp} \cdot n'_l)}{n'} \quad (2.149)$$

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

$$n' = \sum_{l=1}^{N^{HЧГ}} n'_l \quad (2.150)$$

$$n'_l = \frac{X_l^{HЧГ}}{M_l^{HЧГ}} \quad (2.151)$$

$$M_l^{HЧГ} = \sum_{j=1}^{N_l^{np}} (x_{j,l}^{np} \cdot M_{j,l}^{np}) + M_l^{осн} \cdot \left(1 - \sum_{j=1}^{N_l^{np}} x_{j,l}^{np} \right) \quad (2.152)$$

где N_l^{np} – количество примесей в l -ом исходном чистом газе, x_l^{onp} – молярная доля определяемого компонента в l -ом исходном чистом газе, $X_l^{HЧГ}$ – массовая доля l -ого исходного чистого газа в высокоточной газовой смеси, которая рассчитывается в соответствии с выражениями приведенными далее; $M_{j,l}^{np}$ – молярная масса j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе, г/моль, $x_{j,l}^{np}$ – молярная доля j -ой примеси компонента в l -ом исходном чистом газе, г/моль, $M_l^{осн}$ – молярная масса основного компонента в l -ом исходном чистом газе, г/моль.

При учете абсорбции определяемого компонента стенками баллона формулы (2.149) – (2.151) примут вид:

$$x^{onp} = \frac{\sum_{l=1}^{N^{HЧГ}} (x_l^{onp} \cdot n'_l) + n'^{onp AAЧГ}}{n'} \quad (2.153)$$

$$n' = \sum_{l=1}^{N^{HЧГ}} n'_l + n'^{onp AAЧГ} \quad (2.154)$$

где n'_l - количество вещества в l -ого чистого газа в одном грамме приготовленной смеси, моль/г,
 n' – количество вещества приготовленной смеси в одном грамме приготовленной смеси, моль/г,
 $n_B'^{onp AAЧГ}$ - количество вещества определяемого компонента абстрактного абсолютно чистого газа в одном грамме приготовленной смеси, моль/г;

$$n^{опрААЧГ} = \frac{X^{опр ААЧГ}}{M^{опр}} \quad (2.155)$$

где $X^{опрААЧГ}$ – массовая доля абстрактного абсолютно чистого газа – определяемого компонента, $M^{опр}$ – молярная масса определяемого компонента, г/моль.

Молярная доля определяемого компонента в l -ом исходном чистом газе рассчитывается следующим образом:

- если определяемый компонент является основным для l -ого исходного чистого газа, то

$$x_l^{опр} = 1 - \sum_{j=1}^{N_{j,l}^{np}} x_{j,l}^{np} \quad (2.156)$$

- если определяемый компонент является $j_l^{опр}$ -ой примесью в l -ом исходном чистом газе, то

$$x_l^{опр} = x_{j_l^{опр},l}^{np} \quad (2.157)$$

- для других случаев

$$x_l^{опр} = 0 \quad (2.158)$$

Стандартная неопределенность определяемого компонента в высокоточной газовой смеси рассчитывается по формуле:

$$u(x^{опр}) = \sqrt{\sum_{l=1}^{N^{ИЧГ}} \sum_{j=1}^{N_l^{np}} \left(\frac{\partial x^{опр}}{\partial x_{j,l}^{np}} \right)^2 \cdot u^2(x_{j,l}^{np}) + \sum_{v=1}^{N_{рез}^{доз}} \left(\frac{\partial x_t}{\partial m_v} \right)^2 \cdot u^2(m_v)} \quad (2.159)$$

где $N^{ИЧГ}$ – количество исходных чистых газов, использованных при приготовлении целевой высокоточной газовой смеси, $N_{рез}^{доз}$ – общее количество дозирования при приготовлении целевой высокоточной газовой смеси, включая дозирования в промежуточные смеси, используемые при приготовлении конечной высокоточной газовой смеси, $u(m_v)$ – стандартные неопределённости масс доз, рассчитанные при приготовлении целевой высокоточной газовой смеси, коэффициенты влияния $\frac{\partial x_t}{\partial m_v}$ рассчитываются в соответствии выражениям, приведенными далее, коэффициенты влияния $\frac{\partial x^{опр}}{\partial x_{j,l}^{np}}$ рассчитываются по формуле:

$$\frac{\partial x^{опр}}{\partial x_{j,l}^{np}} = \frac{n_l}{n} \cdot \left(SX_{j,l} + (M_{j,l}^{np} - M_l^{осн}) \cdot \frac{(x^{опр} - x_l^{опр})}{M_l^{ИЧГ}} \right) \quad (2.160)$$

где SX_{k_i} – величина, определяющаяся следующими условиями: $SX_{j,l} = 1$, если компонент j -ой примеси в l -ом исходном чистом газе является определяемым (j -ой примесь в l -ом исходном

чистом газе является встречной), $SX_{j,l} = -1$, если определяемый компонент является основным для l -ого исходного чистого газа и $SX_{j,l} = 0$ для других случаев.

При учете абсорбции определяемого компонента стенками баллона стандартная неопределенность определяемого компонента в высокоточной газовой смеси рассчитывается по формуле:

$$u(x^{onp}) = \sqrt{\sum_{l=1}^{N_{ИЧГ}} \sum_{j=1}^{N_{л}^{np}} \left(\frac{\partial x^{onp}}{\partial x_{j,l}^{np}} \right)^2 \cdot u^2(x_{j,l}^{np}) + \sum_{v=1}^{N_{рез}} \left(\frac{\partial x^{onp}}{\partial m_v} \right)^2 \cdot u^2(m_v) + \sum_{m=1}^{N_{Исч}} \left(\frac{\partial x^{onp}}{\partial m_m^{onp\ abс}} \right)^2 \cdot u^2(m_m^{onp\ abс})} \quad (2.161)$$

где $u(m_m^{onp\ abс})$ – стандартная неопределенность массы определяемого компонента абсорбированной стенками баллона при приготовлении m -той смеси (промежуточной или целевой), коэффициенты влияния $\frac{\partial x^{onp}}{\partial m_m^{onp\ abс}}$ рассчитывается в соответствии с выражениями, приведенными далее .

С учётом выражения (2.97) и (2.147) выражение (2.161) можно представить в формуле 2.162.

Первые три слагаемых описывают неопределенность, обусловленную неопределенностью содержания основного компонента в исходных чистых газах, из которых изготавливаются калибровочные газовые смеси. Четвертое слагаемое обусловлено процедурой гравиметрического приготовления калибровочной газовой смеси. Слагаемые с пятого по девятое обусловлены процедурой определения молярных долей примесей в исходных чистых газах, из которых будет изготавливаться высокоточная газовая смесь.

$$\begin{aligned}
u(x^{onp}) = & \sqrt{\sum_{l=1}^{N^{HCT}} \sum_{j=1}^{N_l^{np}} \sum_{i=1}^{N_{j,l}^{HCT}} \left[\left(\frac{\partial x^{onp}}{\partial x_{j,l}^{np}} \cdot \frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{KGC}} \cdot \frac{\partial x_{j,l}^{KGC}}{\partial x_{i,j,l}^{j,lnp}} \right)^2 \cdot u^2(x_{i,j,l}^{j,lnp}) \right] +} \\
& + \sum_{l=1}^{N^{HCT}} \sum_{j=1}^{N_l^{np}} \sum_{i=1}^{N_{j,l}^{HCT}} \left[\left(\frac{\partial x^{onp}}{\partial x_{j,l}^{np}} \cdot \frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{KGC}} \cdot \frac{\partial x_{j,l}^{KGC}}{\partial x_{i,j,l}^{hnp}} \right)^2 \cdot u^2(x_{i,j,l}^{hnp}) \right] + \\
& + \sum_{l=1}^{N^{HCT}} \sum_{j=1}^{N_l^{np}} \sum_{i=1}^{N_{j,l}^{HCT}} \left[\left(\frac{\partial x^{onp}}{\partial x_{j,l}^{np}} \cdot \frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{KGC}} \cdot \frac{\partial x_{j,l}^{KGC}}{\partial M_{i,j,l}^{hnp}} \right)^2 \cdot u^2(M_{i,j,l}^{hnp}) \right] + \\
& + \sum_{l=1}^{N^{HCT}} \sum_{j=1}^{N_l^{np}} \sum_{i=1}^{N_{j,l}^{HCT}} \left[\left(\frac{\partial x^{onp}}{\partial x_{j,l}^{np}} \cdot \frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{KGC}} \cdot \frac{\partial x_{j,l}^{KGC}}{\partial m_{m,j,l}} \right)^2 \cdot u^2(m_{m,j,l}) \right] + \\
& + \sum_{l=1}^{N^{HCT}} \sum_{j=1}^{N_l^{np}} \left[\left(\frac{\partial x^{onp}}{\partial x_{j,l}^{np}} \cdot \frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial A_{j,l}} \right)^2 \cdot u^2(A_{j,l}^{np}) \right] + \sum_{l=1}^{N^{HCT}} \sum_{j=1}^{N_l^{np}} \left[\left(\frac{\partial x^{onp}}{\partial x_{j,l}^{np}} \cdot \frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial A_{j,l}^{KGC}} \right)^2 \cdot u^2(A_{j,l}^{KGC}) \right] + \\
& + \sum_{l=1}^{N^{HCT}} \sum_{j=1}^{N_l^{np}} \left[\left(\frac{\partial x^{onp}}{\partial x_{j,l}^{np}} \cdot \frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial k_{j,l}^{pazb}} \right)^2 \cdot u^2(k_{j,l}^{pazb}) \right] + \sum_{l=1}^{N^{HCT}} \sum_{j=1}^{N_l^{np}} \left[\left(\frac{\partial x^{onp}}{\partial x_{j,l}^{np}} \cdot \frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{HG}} \right)^2 \cdot u^2(x_{j,l}^{HG}) \right] + \\
& + \sum_{l=1}^{N^{HCT}} \sum_{j=1}^{N_l^{np}} \left[\left(\frac{\partial x^{onp}}{\partial x_{j,l}^{np}} \cdot \frac{\partial x_{j,l}^{np}}{\partial x_{j,l}^{GP}} \right)^2 \cdot u^2(x_{j,l}^{GP}) \right] + \sum_{v=1}^{N_{\text{доз}}^{\text{доз}} \text{рез}} \left(\frac{\partial x_t}{\partial m_v} \right)^2 \cdot u^2(m_v) + \sum_{r=1}^{N_{\text{всч}}} \left(\frac{\partial x_t}{\partial m_{t,r}^{abc}} \right)^2 \cdot u^2(m_{t,r}^{abc})
\end{aligned} \tag{2.162}$$

Последние два слагаемых обусловлены процедурой гравиметрического приготовления высокоточных газовых смесей и их аттестованных исходных чистых газов.

2.3.4 Расчет содержания и неопределенности массовых долей исходных чистых газов в смеси, приготавливаемой из исходных чистых газов

Рассмотрим приготовление газовой смеси из набора исходных чистых газов. Пусть N – количество исходных чистых газов, использованных для приготовления данной смеси. Любая смесь может быть приготовлена как напрямую из исходных чистых газов, так и с использованием промежуточных газовых смесей, которые в свою очередь также готовятся из исходных чистых газов или приготовленных ранее промежуточных смесей.

Рассмотрим один из этапов приготовления смеси (промежуточной смеси или конечной).

На текущем этапе в баллон дозируется $N_{\text{доз}}^{\text{доз}} \text{рез}$ смесей – либо исходных чистых газов, либо приготовленных на предыдущих этапах промежуточных смесей.

Массовая доля l -го исходных чистых газов на текущем этапе рассчитывается по формуле:

$$\omega_l^{ЧГ} = \frac{\sum_{n=1}^{N_{TЭ}^{\partial\partial 3}} m_n \cdot x_{l,n}^{ЧГ}}{\sum_{n=1}^{N_{TЭ}^{\partial\partial 3}} m_n} \quad (2.163)$$

где $N_{TЭ}^{\partial\partial 3}$ – количество дозированных на текущем этапе приготовления смесей, $\omega_{l,k}^{ЧГ}$ – массовая доля l -ого исходного чистого газа в k -ой дозируемой на текущем этапе приготовления смеси, m_n – масса k -ой дозированной на текущем этапе приготовления смеси, г, $\omega_{l,k}^{ЧГ}=1$, если k -я дозированная на текущем этапе смесь – l -й исходный чистый газ. Для промежуточной смеси, приготовленной на предыдущих этапах, $\omega_{l,k}^{ЧГ}$ рассчитывается на предыдущих этапах, при чем $\omega_{l,k}^{ЧГ}=0$, если в k -ой дозированной на данном этапе приготовления смеси l -й исходный чистый газ отсутствует.

При учете абсорбции определяемого компонента стенками баллона, выражение для $\omega_l^{ЧГ}$ примет вид:

$$\omega_l^{ЧГ} = \frac{\sum_{n=1}^{N_{TЭ}^{\partial\partial 3}} m_n \cdot \omega_{l,k}^{ЧГ}}{\sum_{n=1}^{N_{TЭ}^{\partial\partial 3}} m_n - m^{опр\ абс}} \quad (2.164)$$

где $m^{опр\ абс}$ – масса абстрактного абсолютно чистого газа – определяемого компонента, описывающая массу поглощенного определяемого компонента стенками баллона.

Массовая доля абстрактно абсолютно чистого газа будет рассчитываться по формуле:

$$\omega_k^{опр\ ААЧГ} = \frac{\sum_{n=1}^{N_{TЭ}^{\partial\partial 3}} m_n \cdot \omega_k^{опр\ ААЧГ} + m^{опр\ абс}}{\sum_{n=1}^{N_{TЭ}^{\partial\partial 3}} m_n + m^{опр\ абс}} \quad (2.165)$$

где $\omega_k^{опр\ ААЧГ}$ – массовая доля абстрактно абсолютно чистого газа в n -ой дозируемой на текущем этапе приготовления газовой смеси, для дозируемого исходного чистого газа $\omega_k^{опр\ ААЧГ} = 0$.

Расчёт стандартной неопределённости молярной доли определяемого компонента, обусловленный неопределенностями масс доз на текущем этапе приготовления производится по формуле:

$$u(x^{опр}) = \sqrt{\sum_{w=1}^{N^{\partial\partial 3}} \left(\frac{\partial x^{опр}}{\partial m_w} \right)^2 \cdot u^2(m_w)} \quad (2.166)$$

где $N^{\partial\partial 3}$ – общее количество доз на текущем и предыдущих этапах приготовления, $u(m_w)$ – неопределённости масс доз на текущем и предыдущих этапах приготовления.

Вычисление коэффициентов влияния $\frac{\partial x^И}{\partial m_w}$ производится по формулам:

$$\frac{\partial x^{опр}}{\partial m_w} = \sum_{l=1}^{N^{ИЧГ}} \left(\frac{\partial x^{опр}}{\partial \omega_l^{ЧГ}} \cdot \frac{\partial \omega_l^{ЧГ}}{\partial m_w} \right) \quad (2.167)$$

$$\frac{\partial x_m^{опр}}{\partial \omega_l^{ЧГ}} = \frac{(x^{опр} - x_l^{опр\ ИЧГ})}{M_l^{ЧГ} \cdot \left(\sum_{t=1}^{N^{ИЧГ}} \frac{\omega_t^{ЧГ}}{M_t^{ИЧГ}} \right)}, \quad (2.168)$$

где x^{onp} – молярная доля определяемого компонента в приготовленной на данном этапе смеси, $x_l^{onpИЧГ}$ – молярная доля определяемого компонента в l -ом исходном чистом газе, $M_l^{ИЧГ}$ – молярная масса l -ого исходного чистого газа.

Производные $\frac{\partial \omega_l^{ЧГ}}{\partial m_w}$ дозируемых на текущем этапе смесей (для всех $m_w \in m_m$) вычисляются по формуле:

$$\frac{\partial \omega_l^{ЧГ}}{\partial m_w} = \frac{\partial \omega_l^{ЧГ}}{\partial m_n} = \frac{(\omega_{lk}^{ЧГ} - \omega_l^{ЧГ})}{\sum_{n=1}^{N_{ТЭ}^{\partial \partial 3}} m_n} \quad (2.169)$$

Производные $\frac{\partial \omega_l^{ЧГ}}{\partial m_w}$ для дозируемых на всех предыдущих этапах приготовления смесей (для всех $m_w \notin m_n$) вычисляются по рекуррентной формуле:

$$\frac{\partial \omega_l^{ЧГ}}{\partial m_w} = \frac{\sum_{n=1}^{N_{ТЭ}^{\partial \partial 3}} m_n \cdot \frac{\partial \omega_{lk}^{ЧГ}}{\partial m_w}}{\sum_{n=1}^{N_{ТЭ}^{\partial \partial 3}} m_n} \quad (2.170)$$

При учете абсорбции определяемого компонента стенками расчёт стандартной неопределённости молярной доли определяемого компонента производится по формуле:

$$u(x^{onp}) = \sqrt{\sum_{w=1}^{N_{\partial \partial 3}} \left(\frac{\partial x^{onp}}{\partial m_w} \right)^2 \cdot u^2(m_w) + \sum_{m=1}^{N_{ГС}} \left(\frac{\partial x^{onp}}{\partial m_m^{onp \text{ абс}}} \right)^2 \cdot u^2(m_m^{onp \text{ абс}})} \quad (2.171)$$

где $N_{ГС}$ – количество газовых смесей приготовленных на всех этапах, включая текущий, а коэффициенты влияния $\frac{\partial x^{onp}}{\partial m_m^{onp \text{ абс}}}$ рассчитываются по формулам:

$$\frac{\partial x^{onp}}{\partial m_m^{onp \text{ абс}}} = \sum_{l=1}^{N_{ГС}} \left(\frac{\partial x^{onp}}{\partial \omega_l^{onp \text{ ААЧГ}}} \cdot \frac{\partial \omega_l^{onp \text{ ААЧГ}}}{\partial m_m^{onp \text{ абс}}} \right) \quad (2.172)$$

$$\frac{\partial x^{onp}}{\partial \omega_l^{onp \text{ ААЧГ}}} = \frac{(x^{onp} - 1)}{x^{onp \text{ ААЧГ}} + M^{onp} \cdot \left(\sum_{t=1}^{N_{ИЧГ}} \omega_t^{ЧГ} \cdot \frac{1}{M_t^{ИЧГ}} \right)} \quad (2.173)$$

Производная $\frac{\partial \omega_l^{onp \text{ ААЧГ}}}{\partial m_m^{onp \text{ абс}}}$ для текущего этапа ($m_m^{onp \text{ абс}} = m^{onp \text{ абс}}$) вычисляются по формуле:

$$\frac{\partial \omega_l^{onp \text{ ААЧГ}}}{\partial m_m^{onp \text{ абс}}} = \frac{\partial x^{onp \text{ ААЧГ}}}{\partial m^{onp \text{ ААЧГ}}} = \frac{(1 - x^{onp \text{ ААЧГ}})}{\sum_{n=1}^{N_{ТЭ}^{\partial \partial 3}} m_n + m^{onp \text{ абс}}} \quad (2.174)$$

Производные $\frac{\partial \omega_l^{onp \text{ ААЧГ}}}{\partial m_m^{onp \text{ абс}}}$ для приготовленных на предыдущих этапах смесей (для всех $m_m^{onp \text{ ААЧГ}} \neq m^{onp \text{ ААЧГ}}$) вычисляются по рекуррентной формуле:

$$\frac{\partial \omega_l^{onp \text{ ААЧГ}}}{\partial m_m^{onp \text{ абс}}} = \frac{\sum_{n=1}^{N_{ТЭ}^{\partial \partial 3}} m_n \cdot \frac{\partial \omega_k^{onp \text{ ААЧГ}}}{\partial m_m^{onp \text{ абс}}}}{\sum_{n=1}^{N_{ТЭ}^{\partial \partial 3}} m_n + m^{onp \text{ абс}}} \quad (2.175)$$

Расчёт массовых долей исходных чистых газов $\omega_l^{ЧГ}$, $\omega^{onp \text{ ААЧГ}}$ и коэффициентов влияния

$\frac{\partial \omega_l^{ЧГ}}{\partial m_w}$, $\frac{\partial \omega^{onp \text{ ААЧГ}}}{\partial m_m^{onp \text{ ААЧГ}}}$ производится последовательно для всех этапов включая конечный этап

приготовления целевой смеси, при этом используются результаты расчёта на предыдущих этапах. Расчёт коэффициента влияния $\frac{\partial x^{opr}}{\partial m_w}$ и $\frac{\partial x^{opr}}{\partial m_m^{opr\text{ ААЧГ}}}$ производится для целевой смеси.

2.3.5 Проверка сопоставимости целевых газовых смесей, приготовленных из разных исходных чистых газов

Метод компарирования

При использовании компарирования [238] сравниваются две приготовленные ГС из разных исходных чистых газов, с молярными долями определяемого компонента, рассчитанными по процедуре приготовления x_1^{ep} и x_2^{ep} соответственно.

Молярная доля определяемого компонента первой смеси $x_1^{прив}$ приводится к значению молярной доли второй смеси с помощью сигналов аналитической установки, и рассчитывается по формуле:

$$x_1^{прив} = \frac{A_2}{A_1} \cdot x_1^{ep} \quad (2.176)$$

где x_1^{ep} – молярная доля определяемого компонента в первой смеси, рассчитанная по гравиметрической процедуре приготовления, A_1 и A_2 – сигналы аналитической установки для первой и второй смесей соответственно.

Стандартная неопределенность значения $x_1^{прив}$ рассчитывается по формуле:

$$u(x_1^{прив}) = x_1^{прив} \cdot \sqrt{\left[\frac{u(A_1)}{A_1}\right]^2 + \left[\frac{u(A_2)}{A_2}\right]^2 + \left[\frac{u(x_1^{ep})}{x_1^{ep}}\right]^2} \quad (2.177)$$

где $u(x_1^{ep})$ – стандартная неопределенность значения $x_2^{изм}$, $u(A_1)$ и $u(A_2)$ – стандартные неопределенности аналитических сигналов A_1 и A_2 .

Возможен вариант, когда для каждой группы измерений аналитических сигналов для двух смесей из различных наборов исходных чистых газов рассчитывается значение $x_{1,i}^{прив}$, $i = 1 \dots n$, где n – количество измерений.

В этом случае значение $x_1^{прив}$ и стандартная неопределённость рассчитывается по формуле:

$$x_1^{прив} = \bar{x}_1^{прив} = \frac{\sum_{i=1}^n x_{1,i}^{прив}}{n} \quad (2.178)$$

$$u(x_1^{npus}) = \bar{x}_1^{npus} \cdot \sqrt{\left[\frac{u(\bar{x}_1^{npus})}{\bar{x}_1^{npus}} \right]^2 + \left[\frac{u(x_1^{zp})}{x_1^{zp}} \right]^2} \quad (2.179)$$

где

$$u^2(\bar{x}_1^{npus}) = \sqrt{\frac{(x_{1,i}^{npus} - \bar{x}_1^{npus})^2}{n \cdot (n-1)}} \quad (2.180)$$

Критерием сопоставимости газовых смесей, приготовленных из разных наборов исходных чистых газов, является выполнение следующего условия:

$$|x_1^{npus} - x_2^{zp}| < U_{\text{ЭС}} \quad (2.181)$$

где $U_{\text{ЭС}}$ – относительная расширенная неопределенность определяемого компонента в ЭС при коэффициенте охвата $k=2$, состоящая из систематической $U_{\text{ЭСА}}$ и случайной $U_{\text{ЭСВ}}$ составляющих относительной расширенной неопределенности, определяемых соотношениями:

$$U_{A \text{ ЭС}} = 0,7 \cdot U_{\text{ЭС}} \text{ и } U_{B \text{ ЭС}} = 0,3 \cdot U_{\text{ЭС}}.$$

Метод компарирования путем охвата

При компарировании [238] путем охвата из одного набора исходных чистых газов изготавливаются две смеси с молярными долями определяемого компонента, рассчитанными по процедуре приготовления $x_{1,1}^{zp}$ и $x_{1,2}^{zp}$ а из второго набора изготавливается одна смесь с молярной долей определяемого компонента, рассчитанной по процедуре приготовления x_2^{zp} . Процедура приготовления должна учитывать то, что $x_{1,1}^{zp}$, $x_{1,2}^{zp}$ а x_2^{zp} должны удовлетворять критерию $x_{1,1}^{zp} < x_2^{zp} < x_{1,2}^{zp}$, а относительная разность значение $x_{1,1}^{zp}$, $x_{1,2}^{zp}$ не должна превышать единиц процентов.

На аналитической установке смесь из второго набора исходных чистых газов компарированием путем охвата среднее значение молярных долей определяемого компонента в высокоточной газовой смеси из первой группы исходных чистых газов приводится к молярной доле определяемого компонента в высокоточной газовой смеси приготовленной из второй группы исходных чистых газов. Приведенное значение x_1^{npus} рассчитывается по формуле:

$$x_1^{npus} = \frac{x_{1,2}^{zp} \cdot (A_2 - A_{1,1}) - x_{1,1}^{zp} \cdot (A_2 - A_{1,2})}{A_{1,2} - A_{1,1}} \quad (2.182)$$

где $A_{1,1}$ и $A_{1,2}$ – аналитические сигналы для смесей и первой партии исходных чистых газов, с молярными долями $x_{1,1}^{zp}$, $x_{1,2}^{zp}$ соответственно, A_2 – аналитический сигнал для смеси из второго набора исходных чистых газов.

Стандартная неопределенность результата аттестации x_1^{npus} рассчитывается по формуле:

$$u(x_1^{npus}) = \sqrt{\left(\frac{\partial x_1^{npus}}{\partial x_{1,1}^{cp}}\right)^2 \cdot u^2(x_{1,1}^{cp}) + \left(\frac{\partial x_1^{npus}}{\partial x_{1,2}^{cp}}\right)^2 \cdot u^2(x_{1,2}^{cp}) + \left(\frac{\partial x_1^{npus}}{\partial A_{1,1}}\right)^2 \cdot u^2(A_{1,1}) + \left(\frac{\partial x_1^{npus}}{\partial A_{1,2}}\right)^2 \cdot u^2(A_{1,2}) + \left(\frac{\partial x_1^{npus}}{\partial A_2}\right)^2 \cdot u^2(A_2)} \quad (2.183)$$

где

$$\frac{\partial x_1^{npus}}{\partial x_{1,1}^{cp}} = \frac{A_2 - A_{1,2}}{A_{1,1} - A_{1,2}} = \frac{x_1^{npus} - x_{1,2}^{cp}}{x_{1,1}^{cp} - x_{1,2}^{cp}} \quad (2.184)$$

$$\frac{\partial x_1^{npus}}{\partial x_{1,2}^{cp}} = \frac{A_2 - A_{1,1}}{A_{1,2} - A_{1,1}} = \frac{x_1^{npus} - x_{1,1}^{cp}}{x_{1,2}^{cp} - x_{1,1}^{cp}} \quad (2.185)$$

$$\frac{\partial x_1^{npus}}{\partial A_{1,1}} = \frac{x_1^{npus} - x_{1,2}^{cp}}{A_{1,2} - A_{1,1}} \quad (2.186)$$

$$\frac{\partial x_1^{npus}}{\partial A_{1,2}} = \frac{x_1^{npus} - x_{1,1}^{cp}}{A_{1,1} - A_{1,2}} \quad (2.187)$$

$$\frac{\partial x_1^{npus}}{\partial A_2} = \frac{x_{1,2}^{cp} - x_{1,1}^{cp}}{A_{1,2} - A_{1,1}} \quad (2.188)$$

Возможен вариант, когда для каждой группы измерений аналитических сигналов для трёх смесей из различных наборов технологических чистых газов рассчитывается значение $x_{1,i}^{npus}$, $i = 1 \dots n$, где n – количество измерений.

В этом случае значение x_1^{npus} и стандартная неопределённость рассчитывается по формуле:

$$x_1^{npus} = \bar{x}_1^{npus} = \frac{\sum_{i=1}^n x_{1,i}^{npus}}{n} \quad (2.189)$$

$$u(x_1^{npus}) = \sqrt{u^2(\bar{x}_1^{npus}) + \left(\frac{\partial x_1^{npus}}{\partial x_{1,1}^{cp}}\right)^2 \cdot u^2(x_{1,1}^{cp}) + \left(\frac{\partial x_1^{npus}}{\partial x_{1,2}^{cp}}\right)^2 \cdot u^2(x_{1,2}^{cp})} \quad (2.190)$$

где

$$u^2(\bar{x}_1^{npus}) = \sqrt{\frac{(x_{1,i}^{npus} - \bar{x}_1^{npus})^2}{n \cdot (n-1)}} \quad (2.191)$$

$$\frac{\partial x_1^{npus}}{\partial x_{1,1}^{cp}} = \frac{x_1^{npus} - x_{1,2}^{cp}}{x_{1,1}^{cp} - x_{1,2}^{cp}} \quad (2.192)$$

$$\frac{\partial x_1^{прив}}{\partial x_{1,2}^{cp}} = \frac{x_1^{прив} - x_{1,1}^{cp}}{x_{1,2}^{cp} - x_{1,1}^{cp}} \quad (2.193)$$

Критерием сопоставимости газовых смесей, приготовленных из разных наборов исходных чистых газов, является выполнение следующего условия:

$$|x_1^{прив} - x_2^{cp}| < U_{эс} \quad (2.194)$$

Оценка стабильности воспроизведения единиц содержания компонентов согласно представленному алгоритму комплексной верификации с выполнением критерия (2.180) и (2.193) уменьшает трудоемкость контроля стабильности в 2 раза, так как контроль стабильности проводится один раз по изготовленным ЭС, а не на каждом эталонном комплексе отдельно – в первую очередь, отдельно на комплексе по определению чистоты вещества и на комплексе по проведению верификации после гравиметрического приготовления газовых смесей. При этом отдельный контроль стабильности на каждом комплексе ГПЭ не дает оценить общую картину по оценке стабильности воспроизведения на ГПЭ в целом. Протоколы контроля стабильности на основе комплексной верификации представлены в Приложении В.

2.4 Основные средства передачи ЭС – СО ГС в БД

В результате создания ГПЭ нового поколения, были разработаны, в качестве основных средств передачи единиц молярной доли компонентов в газовых и газоконденсатных средах, ЭС ГС в БД (таблица 2.7) в соответствии с делением на группы ГС (таблица 1.12), в качестве СО утвержденного типа [17, 259]. Акт внедрения во ВНИИМ ГПЭ и ЭС – СО ГС в БД представлен в Приложении Г.

Таблица 2.7 – Перечень ЭС -СО ГС в БД

№ ГСО	Наименование ЭС
ГСО 10767-2016	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси, содержащей бензол, метил-, этил- и винилбензол, диметилбензолы (БЛ-ВНИИМ-ЭС)
ГСО 10768-2016	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси, содержащей инертные, постоянные газы (ИП-ВНИИМ-ЭС)
ГСО 10769-2016	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси с кислородсодержащими и азотсодержащими газами (КА-ВНИИМ-ЭС)
ГСО 10770-2016	Стандартный образец состава искусственной газо-жидкостной смеси, содержащей углеводороды (СЖ-ВНИИМ-ЭС)
ГСО 10771-2016	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси с серосодержащими газами (СС-ВНИИМ-ЭС)
ГСО 10772-2016	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси, содержащей углеводородные газы (УВ-ВНИИМ-ЭС)

Окончание таблицы 2.7

№ ГСО	Наименование ЭС
ГСО 10773-2016	Стандартный образец состава искусственной бинарной газовой смеси, содержащей углеводородные газы (УГ-ВНИИМ-ЭС)
ГСО 10774-2016	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси, содержащей химически активные газы (ХА-ВНИИМ-ЭС)
ГСО 10775-2016	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси, содержащей хладоны (ХЛ-ВНИИМ-ЭС)
ГСО 11037-2018	Стандартный образец изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода (ИСУДУ-ВНИИМ-ЭС)
ГСО 12417-2024	Стандартный образец изотопного состава криптона (ИСК-ВНИИМ-ЭС)

Описание типа каждого широкоформатного ЭС - СО ГС представлено в ФИФ ОЕИ [260].

Улучшение МХ ЭС представлено в таблицах 2.8 и 2.9, которые позволяют сравнить характеристики ЭС ГС, выпускаемых в 2010 г. и ЭС - СО ГС в 2025 г. [17]

Таблица 2.8 - Сравнение характеристик ЭС ГС (общее сравнение)

Вид газовой смеси ЭС	Метрологические характеристики ЭС ГС 2010 г.	Метрологические характеристики ЭС – СО ГС в БД, 2025г.
ЭС – чистые газы	Диапазон значений молярной доли основного компонента до 99,99995 %. Нижнее значение диапазона молярной доли примесей: от $2 \cdot 10^{-8} \%$	Диапазон значений молярной доли основного компонента расширен до 99,99999 % (для He). Нижнее значение диапазона молярной доли примесей: от $1,5 \cdot 10^{-8} \%$
ЭС на основе инертных и постоянных газов	Количество определяемых ИП компонентов: 12	Увеличение перечня определяемых компонентов: 16 Расширение диапазонов. Улучшение точностных характеристик в 2 раза и более.
ЭС на основе химически активных газов	Количество определяемых компонентов: 8	Увеличение перечня определяемых компонентов: 17 . Расширение диапазонов. Улучшение точностных характеристик в 2 раза и более.

Окончание таблицы 2.8

Вид газовой смеси ЭС	Метрологические характеристики ЭС ГС 2010 г.	Метрологические характеристики ЭС – СО ГС в БД, 2025г.
ЭС на основе углеводородных газов, в т.ч. ИПГ, бензолы, ксилолы, этанол и др.	Количество определяемых компонентов: не более 30.	Значительное увеличение перечня определяемых компонентов: более 100. Расширение диапазонов. Улучшение точностных характеристик в 2-4 раза и более.
ЭС на основе серосодержащих газов	Количество определяемых компонентов: 15.	Увеличение перечня определяемых серосодержащих компонентов: 25. Расширение диапазонов. Улучшение точностных характеристик в 2 раза и более.
ЭС на основе сжиженных углеводородов	—	Количество определяемых компонентов: более 130
ЭС на основе хладонов	Количество определяемых компонентов: не более 10	Значительное увеличение перечня определяемых компонентов: более 40 Улучшение точностных характеристик в 2 раза и более.
ЭС на основе кислород- и азотсодержащих газов	Количество определяемых КА компонентов: не более 10	Значительное увеличение перечня определяемых КА компонентов: более 40 Улучшение точностных характеристик в 2 раза и более.
ЭС источники микропотоков	Номенклатура компонентов – 61	Значительное увеличение компонентов до 130 Улучшение точностных характеристик в 1,5-2,5 раза

Таблица 2.9 – Сравнение ЭС - СО ГС (примеры по типам ЭС – СО ГС в БД)

Тип газовой смеси ЭС	Определяемый компонент	Метрологические характеристики ЭС			
		2010-2012		2025	
		Диапазон молярной доли, %	Отн.расширенная неопределенность, % ($k=2$)	Диапазон молярной доли, %	Отн.расширенная неопределенность, % ($k=2$)
ЭС – чистые газы	He	до 99,99995	$5 \cdot 10^{-5}$	до 99,99999	$5 \cdot 10^{-6}$
	примеси	от $2 \cdot 10^{-8}$ %	не более 15	от $1,5 \cdot 10^{-8}$ %	не более 10
ЭС на основе инертных и постоянных газов	Kr	0,0001 – 30	4 – 1	$1,5 \cdot 10^{-8}$ – 99,99999	$10 – 5 \cdot 10^{-6}$
	CO	0,00005 – 95	5 – 0,04	$1,5 \cdot 10^{-8}$ – 99,99999	$10 – 5 \cdot 10^{-6}$
	H ₂ O	–	–	0,0001 – 0,5	2 – 1,5
	SF ₆	–	–	$1,5 \cdot 10^{-8}$ – 99,99999	$10 – 5 \cdot 10^{-6}$
ЭС на основе химически активных газов	SO ₂	0,0003 – 15	2 – 0,5	0,00005 – 30	1,2 – 0,012
	NH ₃	0,002 – 30	2 – 0,17	0,00005 – 99,9	1,2 – 0,15
	PH ₃	–	–	0,00005 – 10	1,2 – 0,2
	HCN	–	–	0,00005 – 0,05	1,2 – 0,6
ЭС на основе углеводородных газов, в т.ч. ИПГ, бензолы, ксилолы, этанол и др.	n-C ₅ H ₁₂	0,0005 – 0,01	10 – 2	0,00001 – 20	5 – 0,3
	C ₆ H ₆	0,0005 – 1	10 – 1	0,00001 – 3	5 – 0,4
	m-C ₈ H ₁₀	–	–	0,00001 – 0,001	5 – 2
	C ₅ H ₈	–	–	0,00005 – 15	5 – 0,5
ЭС на основе серосодержащих газов	COS	0,001 – 3	3 – 1	0,00001 – 99,9	2,5 – 0,012
	C ₂ H ₅ SH	0,0001 – 1,5	4 – 1	0,00001 – 5	2,5 – 0,2
	C ₄ H ₉ SH	–	–	0,00001 – 1	2,5 – 0,25
	C ₄ H ₄ S	–	–	0,00001 – 1	2,5 – 0,25

Окончание таблицы 2.9

Тип газовой смеси ЭС	Определяемый компонент	Метрологические характеристики ЭС			
		2010-2012		2025	
		Диапазон молярной доли, %	Отн.расширенная неопределенность, % ($k=2$)	Диапазон молярной доли, %	Отн.расширенная неопределенность, % ($k=2$)
ЭС на основе сжиженных углеводородов	C ₃ H ₄	–	–	0,001 – 99,9	1,5 – 0,012
	C ₁₀ H ₂₂	–	–	0,001 – 99,9	1,5 – 0,012
ЭС на основе хладонов	CHClF ₂	0,004 – 0,2	5 – 3	0,00001 – 99,9	2,5 – 0,012
	C ₂ Br ₂ F ₄	0,004 – 0,2	5 – 3	0,00001 – 1	2,5 – 0,25
	CHF ₃	–	–	0,00001 – 99,9	2,5 – 0,012
	C ₂ H ₃ Cl ₂ F	–	–	0,00001 – 1	2,5 – 0,25
ЭС на основе кислород- и азотсодержащих газов	C ₂ H ₅ OH	0,002 – 0,1	5 – 1	0,00001 – 1,5	2,5 – 0,25
	CH ₅ N	0,4 – 2,5	3 – 1	0,00001 – 5	2,5 – 0,2
	C ₃ H ₉ N	–	–	0,00001 – 5	2,5 – 0,2
	C ₂ H ₄ O ₂	–	–	0,00001 – 5	2,5 – 0,2
ЭС - источники микропотоков	SO ₂	от 0,05 до 10 мкг/мин	3 – 1,5	от 0,05 до 15 мкг/мин	3 – 1,5
	ацетон	от 0,1 до 20 мкг/мин	5 – 2	от 0,1 до 20 мкг/мин	2 – 1,5
	гидразин	–	–	от 0,1 до 3 мкг/мин	2 – 1,5
	формальдегид	–	–	от 0,1 до 3 мкг/мин	2 – 1,5

Таким образом, сравнительный анализ выпускаемых ЭС ГС в БД показал, что в результате проведенных исследований и их внедрения на уровне ГПЭ не только расширился перечень изготавливаемых ЭС ГС, но и значительно улучшились МХ ЭС. Учитывая, что одной из газоаналитических задач, является контроль СИ содержания загрязняющих веществ в атмосфере, а также в воздухе рабочей зоны, которые осуществляют измерения на уровне ПДК в единицах массовой концентрации компонентов, то изготовленные СО в молярной доле определяемых компонентов должны быть при необходимости пересчитаны в значение массовой концентрации (таблица 2.10). Была оценена неопределенность данного пересчета в соответствии с формулой 2.81.

Таблица 2.10 – Значения ПДК для приоритетных определяемых компонентов

Определяемый компонент	Предельно допустимая концентрация определяемого компонента (согласно СанПиН 1.2.3685-21) [67], массовая концентрация, мг/м ³		Диапазон значений молярной доли определяемого компонента в ЭС ¹⁾ , %	Допускаемые значения относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата $k=2$ ²⁾ , %
	атмосферный воздух	воздух рабочей зоны		
диоксид углерода (CO ₂)	-	9000	2,45	0,2
оксид углерода (CO)	3,0	20	от $2,5 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-2}$	от 1,2 до 0,5
диоксид азота (NO ₂)	0,1	2	от $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-4}$	1,2
оксид азота (NO)	0,4 ³⁾	-	$3,2 \cdot 10^{-5}$	1,2
диоксид серы (SO ₂)	0,05	10	от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$	1
аммиак (NH ₃)	0,1	20	от $1,4 \cdot 10^{-5}$ до $9 \cdot 10^{-2}$	от 1,2 до 0,5
сероводород (H ₂ S)	0,008 ³⁾	10	от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$	1,2
формальдегид (HCHO)	0,01	0,5	от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$	от 2 до 1
тетрахлорэтилен (C ₂ Cl ₄)	0,06	10	от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $6 \cdot 10^{-4}$	от 2,5 до 1
бензол (C ₆ H ₆)	0,06	5	от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-2}$	от 1,2 до 0,6
метилбензол (C ₇ H ₈)	0,6 ³⁾	50	от $1,4 \cdot 10^{-3}$ до 0,5	от 1 до 0,25
этилбензол (C ₈ H ₁₀)	0,02 ³⁾	50	от $4,5 \cdot 10^{-5}$ до 0,10	от 1,2 до 0,5

Окончание таблицы 2.10

Определяемый компонент	Предельно допустимая концентрация определяемого компонента (согласно СанПиН 1.2.3685-21) [67], массовая концентрация, мг/м ³		Диапазон значений молярной доли определяемого компонента в ЭС ¹⁾ , %	Допускаемые значения относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата $k=2$ ²⁾ , %
	атмосферный воздух	воздух рабочей зоны		
диметилбензол (орто-, мета-, пара-) (C ₈ H ₁₀)	0,3	50	от $3,4 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-3}$	от 5 до 2
метилен хлористый (CH ₂ Cl ₂)	0,6	50	от $5 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-3}$	от 2,5 до 0,6
винилбензол (C ₈ H ₈)	0,04 ³⁾	10	от $4 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-3}$	от 2,5 до 1
этиловый спирт (C ₂ H ₆ O)	5 ³⁾	1000	от $6 \cdot 10^{-4}$ до 0,1	от 1 до 0,5
пропиловый спирт (C ₃ H ₇ OH)	0,3 ³⁾	10	от $3 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$	от 2,5 до 1
бутиловый спирт (C ₄ H ₉ OH)	0,1 ³⁾	10	от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$	от 2,5 до 1
изобутиловый спирт (i-C ₄ H ₉ OH)	-	10	$1 \cdot 10^{-3}$	1
ацетон (C ₃ H ₆ O)	0,35 ³⁾	200	от $4 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-2}$	от 2,5 до 0,5
пентан (C ₅ H ₁₂)	25	300	от $3 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-2}$	от 0,75 до 0,6
¹⁾ Диапазон значений молярной доли ориентировочно соответствует диапазону значений массовой концентрации от 1 ПДК атмосферного воздуха до 5 ПДК воздуха рабочей зоны. ²⁾ Соответствует границам относительной погрешности при доверительной вероятности P=0,95 ³⁾ Максимально-разовая ПДК				

Для оценки неопределенности используются формулы ГОСТ Р 8.974-2019 [23]:

$$u(M_S) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N-1} (M_i - M_N)^2 u^2(x_i)}, \quad (2.195)$$

где $u(x_i)$ – стандартная неопределенность молярной доли компонента, M_i — молярная масса i -го компонента, кг/моль; M_N — молярная масса газа-разбавителя, кг/моль; M_S — молярная масса газовой смеси, кг/моль;

$$u(Z_i) = \frac{|1-Z_i|}{\sqrt{3}}, \quad (2.196)$$

$$u(Z_S) = \frac{|1-Z_S|}{\sqrt{3}}. \quad (2.197)$$

Z_i - коэффициент сжимаемости i -го компонента,

Z_S - коэффициент сжимаемости газовой смеси.

Рассмотрим пересчет в массовую концентрацию для газовых смесей в азоте (воздухе) с молярной долей компонента с относительной расширенной неопределенностью ($k=2$) – 1 %.

Есть две составляющих неопределенности пересчета: неопределенность молярной массы определяемого компонента и неопределенность сжимаемости газовой смеси. Неопределенность исходного значения молярной доли можно не учитывать. Есть также составляющие, связанные с давлением, температурой и газовой постоянной, но они являются константами (температура и давление – значения температуры и давления, к которым приводится объем смеси, 20,0 °C и 101,325 кПа) Относительной расширенной неопределенностью ($k=2$) молярной массы определяемого компонента - в среднем порядка 0,005 %, можно пренебречь.

Рассмотрим неопределенность сжимаемости газовой смеси.

Поскольку мы говорим об измерениях на уровне ПДК, значит имеем ввиду низкое содержание определяемого компонента в азоте (воздухе), то есть для ГС с молярной долей определяемого компонента менее 1 %. Таким образом, сжимаемость ГС соответствует сжимаемости газа-разбавителя (азота, воздуха).

Коэффициент сжимаемости для азота равен 0,99970, для воздуха - 0,99958.

В соответствии с формулой (2.193) стандартная неопределенность коэффициента сжимаемости для азота (смеси в азоте) $u(Z_{N_2}) = 0,00017$. Соответственно относительная расширенная неопределенность ($k=2$) равна 0,034 %.

Для воздуха (смеси в воздухе) $u(Z_{\text{воздух}}) = 0,00024$. Соответственно относительная расширенная неопределенность ($k=2$) равна 0,048 %.

Таким образом, для газовых смесей в азоте/воздухе (со значением молярной доли определяемого компонента менее 1 %) пересчет из молярной доли в массовую концентрацию пренебрежимо мал и не влияет на относительную расширенную неопределенность ($k=2$) ЭС.

Подтверждение данного вывода было проведено в рамках исследования путем одновременного изготовления газовой смеси SO_2 на уровне 1 млн^{-1} в качестве ЭС ГС в молярной доли и ЭС ИМ в массовой концентрации. На аналитической аппаратуре с СКО на уровне 0,1 % была проведена аттестация ЭС ГС в БД по ЭС ИМ. Для возможности пренебречь неопределенностью пересчета она должна составлять 0,3 % от относительной расширенной неопределенности ($k=2$) ЭС в 1 %.

В результате сравнение методом компарирования значений массовой концентрации результатов аттестации по ЭС ИМ и результата пересчета из молярной доли определяемого компонента в массовую концентрацию показало, что разница значений не превысила 0,2%, что позволяет пренебречь неопределенностью пересчета для ЭС со значением молярной доли определяемого компонента до 1 %.

$$|x_1^{привГС} - x_2^{ИМ}| < 0,3 \%, \quad (2.198)$$

где $x_1^{привГС}$ – значение массовой концентрации, пересчитанной из молярной доли ГС в ЭС; $x_2^{ИМ}$ – значение массовой концентрации, сгенерированной от ИМ в ЭС.

Таким образом, улучшена физико-математическая модель воспроизведения единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах за счет установления зависимости расширенной неопределенности (при $k=2$) молярной доли и массовой концентрации компонентов в гравиметрических газовых смесях от пересчета молярной доли газовой смеси в массовую концентрацию при изготовлении ЭС ГС в БД.

2.5 Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах

Разработана Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, устанавливающая порядок передачи единиц от ГПЭ вторичным эталонам, рабочим эталонам и средствам измерений (рисунок 2.6) [13, 14, 16, 261, 262, 263, 264, 265, 266].

Государственная поверочная схема распространяется на средства измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах и устанавливает порядок передачи единиц [229, 263]: молярной доли, массовой доли - процент (%) и массовой концентрации компонентов - миллиграмм на кубический метр (мг/м^3) (далее - единиц содержания) - от государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГПЭ (далее - государственный первичный эталон) вторичным эталонам, рабочим эталонам и средствам измерений с целью: проведения испытаний, поверки, калибровки средств измерений, аттестации эталонов;

аттестации и контроля точности методик (методов) измерений; испытаний и характеристики стандартных образцов; демонстрации калибровочных и измерительных возможностей; проведения межлабораторных сравнительных (сличительных) испытаний и проверки квалификации лабораторий.

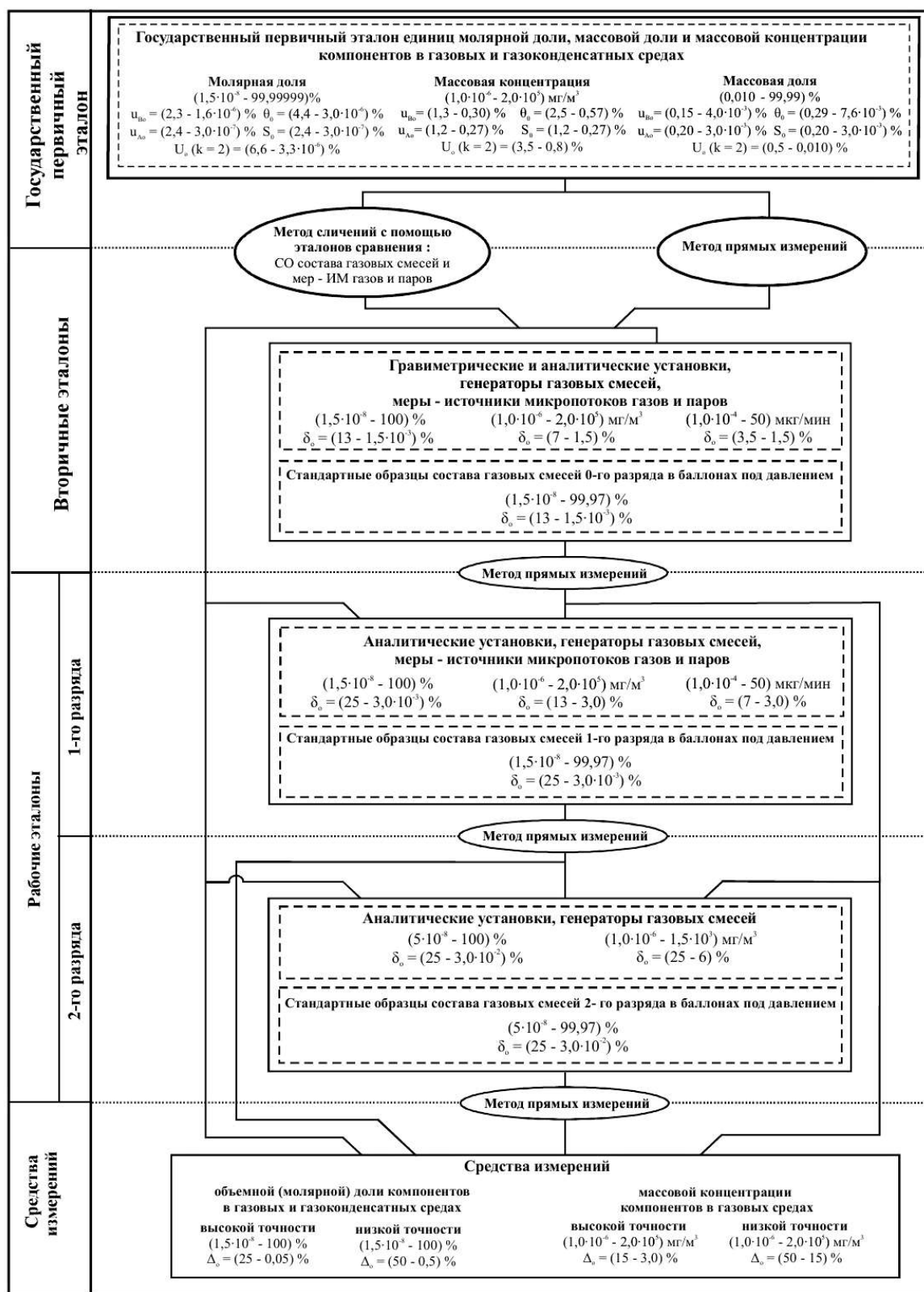


Рисунок 2.6 – Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах

ГПЭ обеспечивает воспроизведение и передачу единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных смесях с относительными СКО результатов измерений, относительными неисключенными систематическими погрешностями, относительными стандартными и расширенными неопределенностями, значения которых не превышают:

1) для воспроизведения и передачи единицы молярной доли компонентов в исходных чистых газах и веществах, в газовых смесях, в том числе газоконденсатных смесях в диапазоне от $1,5 \cdot 10^{-8}$ до 99,99999 %:

а) относительное СКО результата измерений S_o от 2,4 до $3,0 \cdot 10^{-7}$ % при проведении десяти независимых измерений;

б) относительная неисключенная систематическая погрешность Θ_o от 4,4 до $3,0 \cdot 10^{-6}$ % (при доверительной вероятности $P=0,95$);

в) относительная стандартная неопределенность, оцениваемая по типу А, u_{Ao} от 2,4 до $3,0 \cdot 10^{-7}$ % при проведении десяти независимых измерений;

г) относительная стандартная неопределенность, оцениваемая по типу В, u_{Bo} от 2,3 до $1,6 \cdot 10^{-6}$ %;

д) относительная расширенная неопределенность $U_o (k=2)$ от 6,6 до $3,3 \cdot 10^{-6}$ %;

2) для воспроизведения и передачи единицы массовой концентрации компонентов в газовых смесях в диапазоне от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,0 \cdot 10^5$ мг/м³:

а) относительное СКО результата измерений S_o от 1,2 до 0,27 % при проведении пятнадцати независимых измерений;

б) относительная неисключенная систематическая погрешность Θ_o от 2,5 до 0,57 % (при доверительной вероятности $P=0,95$);

в) относительная стандартная неопределенность, оцениваемая по типу А, u_{Ao} от 1,2 до 0,27 % при проведении пятнадцати независимых измерений;

г) относительная стандартная неопределенность, оцениваемая по типу В, u_{Bo} от 1,3 до 0,30 %;

д) относительная расширенная неопределенность $U_o (k=2)$ от 3,5 до 0,8 %;

3) для воспроизведения единицы массовой доли основного вещества в исходном чистом этаноле и водных растворах этанола в диапазоне от 0,010 до 99,99 %:

а) относительное СКО результата измерений S_o от 0,20 до $3,0 \cdot 10^{-3}$ % при проведении десяти независимых измерений;

б) относительная неисключенная систематическая погрешность Θ_o от 0,29 до $7,6 \cdot 10^{-3}$ % (при доверительной вероятности $P=0,95$);

в) относительная стандартная неопределенность, оцениваемая по типу А, u_{Ao} от 0,20 до $3,0 \cdot 10^{-3}$ % при проведении десяти независимых измерений;

г) относительная стандартная неопределенность, оцениваемая по типу В, u_{B0} от 0,15 до $4,0 \cdot 10^{-3}$ %;

д) относительная расширенная неопределенность U_0 ($k=2$) от 0,5 до 0,010 %.

4) для воспроизведения и передачи единицы массовой концентрации этанола в водных растворах в диапазоне от 0,10 до 6,0 мг/см³:

а) относительное СКО результата измерений S_0 от 0,20 до 0,10 % при проведении десяти независимых измерений;

б) относительная неисключенная систематическая погрешность Θ_0 от 0,29 до 0,21 % (при доверительной вероятности $P=0,95$);

в) относительная стандартная неопределенность, оцениваемая по типу А, u_{A0} от 0,20 до 0,10 % при проведении десяти независимых измерений;

г) относительная стандартная неопределенность, оцениваемая по типу В, u_{B0} от 0,15 до 0,11 %;

д) относительная расширенная неопределенность U_0 ($k=2$) от 0,5 до 0,3 %.

ГПЭ применяют для передачи единиц содержания компонентов вторичным эталонам, рабочим эталонам 1-го и 2-го разрядов, средствам измерений объемной (молярной) доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах высокой точности:

1) прямым методом с помощью комплекса установок государственного первичного эталона в соответствии с метрологическими характеристиками;

2) методом сличений с помощью ЭС - СО, имеющих доверительные границы относительной погрешности δ_0 при $P = 0,95$ от 10 до $5 \cdot 10^{-6}$ % (относительная расширенная неопределенность U_0 ($k = 2$) от 10 до $5 \cdot 10^{-6}$ %) в диапазоне молярной доли от $1,5 \cdot 10^{-8}$ до 99,99999%;

3) методом сличений с помощью ЭС – мер - ИМ, имеющих доверительные границы относительной погрешности δ_0 при $P = 0,95$ от 5 до 0,7 % (относительная расширенная неопределенность U_0 ($k = 2$) от 5 до 0,7 %) в диапазоне производительности от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до 50 мкг/мин.

При передаче единиц содержания компонентов согласно настоящей государственной поверочной схеме должно быть обеспечено соотношение точностей между государственным первичным эталоном, вторичными, рабочими эталонами 1-го и 2-го разрядов и средствами измерений не более $1/2$.

При передаче единиц содержания компонентов от ГПЭ с помощью ЭС - СО должна быть обеспечена возможность различных сочетаний компонентов, а также различных значений молярных долей компонентов в газовой смеси, которые обеспечивают требуемую стабильность газовой смеси на выходе баллона, находящемся под давлением. Запрещается изготавливать СО

во взрывопожароопасных концентрациях, с сочетаниями компонентов, способных вступать друг с другом в химические реакции, с компонентами, способными к полимеризации, а также с другими различного типа взаимодействиями компонентов в смеси и со стенками баллона, которые меняют состав смеси, содержание компонентов в смеси в процессе заполнения и хранения смеси в баллоне.

Вторичные эталоны

В качестве вторичных эталонов в зависимости от номенклатуры решаемых измерительных задач применяют:

- а) гравиметрические и аналитические установки;
- б) генераторы газовых смесей;
- в) меры - ИМ 0-го разряда;
- г) СО ГС 0-го разряда.

Выпуск СО ГС 0-го разряда осуществляется на гравиметрических и аналитических установках путем приготовления газовых смесей, находящихся в баллонах под давлением, гравиметрическим методом с аттестацией по процедуре приготовления.

Требования к метрологическим характеристикам вторичных эталонов приведены в таблице 2.11.

Таблица 2.11 - Требования к метрологическим характеристикам вторичных эталонов

Вторичные эталоны	Диапазон значений определяемого компонента		Доверительные границы относительной погрешности при $P = 0,95, \pm \delta_0, \%$
	молярной доли, %	массовой концентрации, мг/м ³	
Гравиметрические и аналитические установки ¹⁾	от $1,5 \cdot 10^{-8}$ до 100	-	от 13 до $1,5 \cdot 10^{-3}$
	-	от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,0 \cdot 10^5$	от 7 до 1,5
Генераторы газовых смесей ²⁾	от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до 99,97	-	от 6 до $1,5 \cdot 10^{-3}$
	-	от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,0 \cdot 10^5$ ⁴⁾	от 7 до 1,5 ³⁾
Меры - ИМ 0-го разряда ⁴⁾	-	от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до 50 мкг/мин ⁵⁾	от 3,5 до 1,5

Окончание таблицы 2.11

Вторичные эталоны	Диапазон значений определяемого компонента		Доверительные границы относительной погрешности при $P = 0,95, \pm \delta_0, \%$
	молярной доли, %	массовой концентрации, мг/м ³	
СО 0-го разряда	от $1,5 \cdot 10^{-8}$ до 99,97	-	от 13 до $1,5 \cdot 10^{-3}$

Примечание

¹⁾ Гравиметрические установки на базе весов, аналитические установки на базе газоанализаторов, хроматографов, масс-спектрометров и др.

²⁾ Генераторы газовых смесей разбавительного и термодиффузионного типов и другие газосмесительные устройства для получения газовых и парогазовых смесей.

³⁾ Диапазоны значений массовой концентрации компонентов и доверительные границы относительной погрешности приведены для генераторов газовых смесей термодиффузионного типа и комбинированного типа в части термодиффузионного канала в комплекте с ИМ, генераторов паров ртути и генераторов паров горючих и взрывоопасных жидкостей. Для остальных газосмесительных устройств требования к метрологическим характеристикам установлены в единицах молярной доли, в том числе с учетом пересчета из единиц массовой концентрации в соответствии с ГОСТ Р 8.974 [23].

⁴⁾ Меры - ИМ 0-го разряда применяются в комплекте с генераторами газовых смесей термодиффузионного типа и комбинированного типа в части термодиффузионного канала - вторичными эталонами и рабочими эталонами 1-го и 2-го разрядов.

⁵⁾ Диапазон производительности ИМ для реализации диапазона значений массовой концентрации компонентов от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,5 \cdot 10^3$ мг/м³.

Вторичные эталоны применяют для передачи единиц содержания компонентов рабочим эталонам 1-го и 2-го разрядов, средствам измерений объемной (молярной) доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах высокой и низкой точности методом прямых измерений.

Рабочие эталоны 1-го разряда

В качестве рабочих эталонов 1-го разряда в зависимости от номенклатуры решаемых измерительных задач применяют:

- а) аналитические установки;
- б) генераторы газовых смесей;
- в) меры - ИМ 1-го разряда;
- г) СО ГС 1-го разряда.

Требования к метрологическим характеристикам рабочих эталонов 1-го разряда приведены в таблице 2.12.

Таблица 2.12 - Требования к метрологическим характеристикам рабочих эталонов 1-го разряда

Рабочие эталоны 1-го разряда	Диапазон значений определяемого компонента		Доверительные границы относительной погрешности при $P = 0,95, \pm \delta_0, \%$
	молярной доли, %	массовой концентрации, мг/м ³	
Аналитические установки ¹⁾	от $1,5 \cdot 10^{-8}$ до 100	-	от 25 до $3,0 \cdot 10^{-3}$
Генераторы газовых смесей ²⁾	от $1,5 \cdot 10^{-8}$ до 99,97	-	от 25 до $3,0 \cdot 10^{-3}$
	-	от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,0 \cdot 10^5$ ³⁾	от 13 до $3,0$ ³⁾
Меры - ИМ 1-го разряда ⁴⁾	-	от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до 50 мкг/мин ⁵⁾	от 7 до 3,0
СО 1-го разряда	от $1,5 \cdot 10^{-8}$ до 99,97	-	от 25 до $3,0 \cdot 10^{-3}$

¹⁾ Аналитические установки на базе газоанализаторов, хроматографов, масс-спектрометров и др.

²⁾ Генераторы газовых смесей разбавительного и термодиффузионного типов, генераторы нулевых газов, генераторы озона и другие газосмесительные устройства для получения газовых и парогазовых смесей.

³⁾ Диапазоны значений массовой концентрации компонентов и доверительные границы относительной погрешности приведены для генераторов газовых смесей термодиффузионного типа и комбинированного типа в части термодиффузионного канала в комплекте с ИМ, генераторов паров ртути и генераторов паров горючих и взрывоопасных жидкостей. Для остальных газосмесительных устройств требования к метрологическим характеристикам установлены в единицах молярной доли, в том числе с учетом пересчета из единиц массовой концентрации в соответствии с ГОСТ Р 8.974 [23].

⁴⁾ Меры - ИМ 1-го разряда применяются в комплекте с генераторами газовых смесей термодиффузионного типа и комбинированного типа в части термодиффузионного канала - рабочими эталонами 1-го и 2-го разрядов.

⁵⁾ Диапазон производительности ИМ для реализации диапазона значений массовой концентрации компонентов от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,5 \cdot 10^3$ мг/м³.

Рабочие эталоны 1-го разряда применяют для передачи единиц содержания компонентов рабочим эталонам 2-го разряда, средствам измерений объемной (молярной) доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах высокой и низкой точности методом прямых измерений.

Рабочие эталоны 2-го разряда

В качестве рабочих эталонов 2-го разряда в зависимости от номенклатуры решаемых измерительных задач применяют:

- а) аналитические установки;
- б) генераторы газовых смесей;
- в) СО ГС 2-го разряда.

7.2.2 Требования к метрологическим характеристикам рабочих эталонов 2-го разряда приведены в таблице 2.13.

Таблица 2.13 - Требования к метрологическим характеристикам рабочих эталонов 2-го разряда

Рабочие эталоны 2-го разряда	Диапазон значений определяемого компонента		Доверительные границы относительной погрешности при $P = 0,95, \pm \delta_o, \%$
	молярной доли, %	массовой концентрации, мг/м ³	
Аналитические установки ¹⁾	от $5 \cdot 10^{-8}$ до 100	-	от 25 до $3,0 \cdot 10^{-2}$
Генераторы газовых смесей ²⁾	от $5 \cdot 10^{-7}$ до 99,97	-	от 12 до $3,0 \cdot 10^{-2}$
		от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,5 \cdot 10^3$ ³⁾	от 25 до 6 ²⁾
СО 2-го разряда	$5 \cdot 10^{-8}$ до 99,97	-	25 до $3,0 \cdot 10^{-2}$
¹⁾ Аналитические установки на базе газоанализаторов, хроматографов, масс-спектрометров и др. ²⁾ Генераторы газовых смесей разбавительного и термодиффузионного типов, генераторы озона и другие газосмесительные устройства для получения газовых и парогазовых смесей. ³⁾ Диапазоны значений массовой концентрации компонента и доверительные границы относительной погрешности приведены для генераторов газовых смесей термодиффузионного типа и комбинированного типа в части термодиффузионного канала в комплекте с ИМ, генераторов паров ртути. Для остальных газосмесительных устройств требования к метрологическим характеристикам установлены в единицах молярной доли, в том числе с учетом пересчета из единиц массовой концентрации в соответствии с ГОСТ Р 8.974 [23].			

Рабочие эталоны 2-го разряда применяют для передачи единиц содержания компонентов средствам измерений объемной (молярной) доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах низкой точности методом прямых измерений.

Средства измерений

В качестве средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах [267] применяют, в том числе:

- газоанализаторы;
- сигнализаторы;
- газоаналитические преобразователи, датчики;
- измерительные системы и измерительные каналы измерительных систем;
- газоаналитические станции и посты контроля загрязнения атмосферы;
- индикаторные трубки;
- хроматографы газовые промышленные, в том числе с вводом проб под давлением;
- хроматографы газовые и жидкостные;
- масс-спектрометры.

Средства измерений применяют для обеспечения выполнения требований, установленных в действующих законодательных и нормативных документах по контролю атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны, промышленных выбросов, выбросов автомобильной техники, по контролю взрывоопасных газов и паров, по контролю качества товарной газовой продукции, по контролю технологических процессов в различных областях промышленности и т.д.

Метрологические характеристики средств измерений приведены в таблице 2.14.

Таблица 2.14 - Метрологические характеристики средств измерений

Средства измерений		Диапазон измерений	Пределы допускаемой относительной погрешности, ±Δ, %
Средства измерений объемной (молярной) доли ¹⁾ компонентов в газовых и газоконденсатных средах	высокой точности	от 1,5·10 ⁻⁸ до 100 %	от 25 до 0,05
	низкой точности		от 50 до 0,5
Средства измерений массовой концентрации компонентов в газовых средах	высокой точности	от 1,0·10 ⁻⁶ до 2,0·10 ⁵ мг/м ³	от 15 до 3,0
	низкой точности		от 50 до 15
¹⁾ Значения массовой концентрации могут быть определены путем пересчета значения объемной (молярной) доли компонента с использованием справочных данных.			

Выводы по Главе 2

В ходе исследований были достигнуты следующие результаты.

1 Усовершенствована физико-математическая модель воспроизведения единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах за счет:

- использования оптимизированного ступенчатого способа приготовления гравиметрических газовых смесей;
- использования первой ступени приготовления гравиметрических газовых смесей для определения чистоты химически активных газов;
- применения способа контроля абсорбции внутренней поверхности баллонов для изготовления газовых смесей;
- верификации молярной доли газовых смесей на каждой ступени гравиметрического приготовления, в том числе с расширением на верификацию с газовой смесью, приготовленной динамическим гравиметрическим методом с применением ИМ;
- оценки влияния и расчета неопределенности пересчета молярной доли в массовую концентрацию газовой смеси,

что позволило расширить диапазон воспроизведения единиц содержания определяемых компонентов от $1,5 \cdot 10^{-8} \%$ до $99,99999 \%$ с относительной расширенной неопределенностью U_0 при $k=2$ от $6,6 \%$ до $3,3 \cdot 10^{-6} \%$ и увеличить комплекс опорных значений до 400 определяемых компонентов.

2 Создан ГПЭ единиц содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах на основе комплекса многофункциональных установок, учитывающих усовершенствованную физико-математическую модель воспроизведения единиц содержания компонентов с исследованными МХ и расчетом неопределенности каждого комплекса.

3 Разработан и внедрен для контроля стабильности воспроизведения единиц содержания компонентов ГПЭ метод комплексной верификации, примененный в разработанной программе для ЭВМ GasGravi (РИД Свидетельство № 2024684605) [15].

4 Разработаны и внедрены ЭС – СО ГС с определяемыми компонентами в соответствии с принципом деления на группы выпускаемых ГС в БД, и возможностью установления значений содержаний определяемых компонентов в молярной доли или массовой концентрации для решения конкретных задач.

5 Разработана и внедрена Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, которая устанавливает порядок передачи единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов от ГПЭ вторичным эталонам, рабочим эталонам и средства измерения.

3 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ ПЕРЕДАЧИ ЕДИНИЦ СОДЕРЖАНИЯ КОМПОНЕНТОВ ОТ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА

3.1 Совершенствование методов и средств передачи единиц содержания компонентов вторичным эталонам

Основной трудностью и сдерживающим фактором развития системы метрологического обеспечения производства промышленно выпускаемых СО состава ГС в БД, начиная с 2010 г., является необходимость использования большого количества ЭС – СО ГС для обеспечения передачи единиц содержания компонентов с целью выпуска СО ГС 1 и 2-го разрядов на предприятиях-изготовителях [259, 268].

При этом, увеличивающаяся интенсивность развития промышленности, науки и социальной сферы РФ еще больше обострила трудность обеспечения выпуска соответствующими ЭС – СО ГС необходимостью выпуска расширенной номенклатуры и количества СО ГС 1 и 2-го разрядов. Диаграмма «причина – следствие» изготовления ЭС – СО ГС представлено на рисунке 3.1.

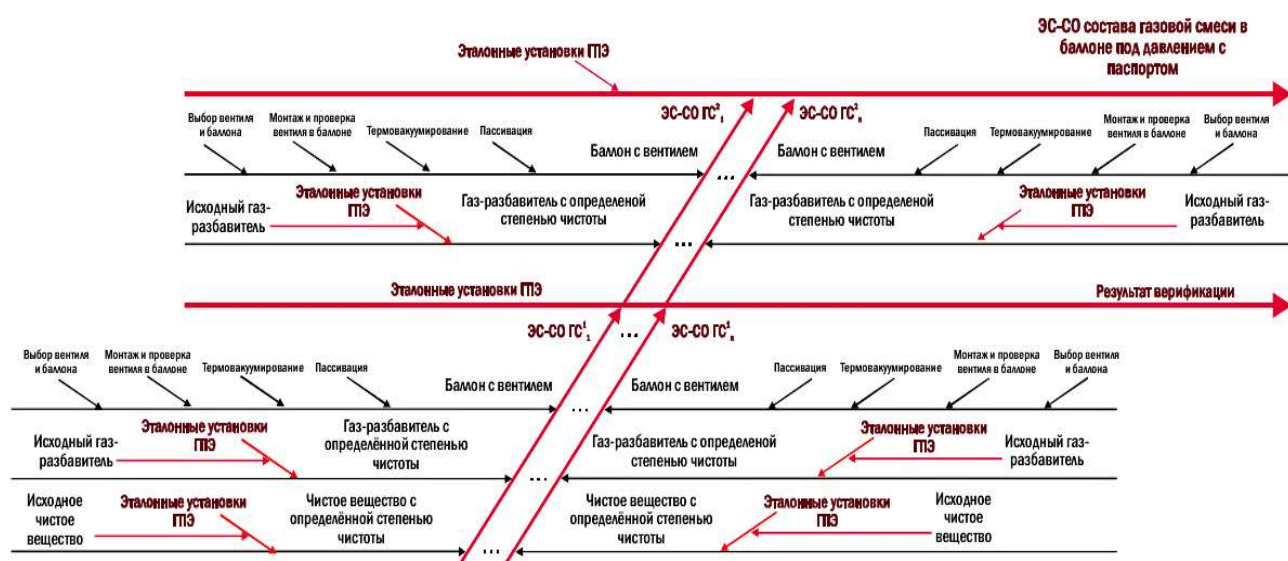


Рисунок 3.1 – Диаграмма «причина – следствие» изготовления ЭС - СО ГС

Из рисунка 3.1 видно, что изготовление ЭС - СО ГС в БД – это сложный трудоемкий процесс, включающий в себя несколько этапов, связанных, как с определением чистоты веществ, изготовлением из аттестованных ЧВ промежуточных гравиметрических газовых смесей минимум по две штуки, верификации каждой смеси с целью отбора образцов [238] и конечного изготовления гравиметрических газовых смесей [220, 237]. При этом каждый этап

сопровождается подготовкой соответствующих баллонов и вентилях под заполнение [22]. Таким образом, оценена трудоемкость изготовления ЭС - СО ГС (таблицы 3.1, 3.2).

В настоящее время на предприятиях – изготовителях СО ГС 1 и 2-го разрядов эксплуатируется около 150 эталонных установок в составе РЭ [18, 19, 20, 21, 269], для которых требуется ежегодно около 2500 «технологических» ЭС - СО ГС [17] с целью обеспечения изготовления в год до 120 тыс. СО ГС 1 и 2-го разрядов. Для определения максимально возможного годового выпуска ЭС - СО ГС проведена оценка трудоемкости выполнения работ на ГПЭ ($T_{ГПЭ}$), которая составила 19800 чел·ч. С учетом установленной трудоемкости проведения работ в рамках постоянных метрологических работ на ГПЭ ($T_{ПМР} = 4600$ чел·ч), международных сличений

($T_{МС} = 5200$ чел·ч), НИОКР, в том числе совершенствования ГПЭ ($T_{НИОКР} = 5000$ чел·ч), определена максимально возможная трудоемкость выпуска всей совокупности ЭС – СО ГС, которая составила 5000 чел·ч.

Учитывая, что трудоемкость изготовления одного самого распространенного ЭС - СО ГС ($t_{ЭС}$) составила 10 чел·ч (таблица 3.1), вычислено с учетом данной трудоемкости количество выпускаемых за 1 год ЭС- СО ГС ($Q_{ЭС}$) по формуле 3.1:

$$Q_{ЭС} = \frac{T_{ГПЭ} - T_{ПМР} - T_{МС} - T_{НИОКР}}{t_{ЭС}}, \quad (3.1)$$

Таблица 3.1 - Трудоемкость изготовления бинарной ЭС - СО ГС

Этапы изготовления ЭС	Трудоемкость, чел·ч			
	Диапазон значений молярной доли определяемого компонента ЭС			
	менее 0,0001 %	св. 0,0001 % до 0,01 %	св. 0,01 % до 1 %	св. 1 %
Определение чистоты вещества (2 чистых газа / вещества)	5	5	5	5
Изготовление первой ступени промежуточных газовых смесей одного номинального значения молярной доли определяемого компонента *	2	2	2	**
Изготовление второй ступени промежуточных газовых смесей одного номинального значения молярной доли определяемого компонента *	2	2	**	**
Изготовление третьей ступени промежуточных газовых смесей одного номинального значения молярной доли определяемого компонента *	2	**	**	**

Окончание таблицы 3.1

Этапы изготовления ЭС	Трудоемкость, чел·ч			
	Диапазон значений молярной доли определяемого компонента ЭС			
	менее 0,0001 %	св. 0,0001 % до 0,01 %	св. 0,01 % до 1 %	св. 1 %
Изготовление итоговой пары целевых газовых смесей одного номинального значения молярной доли определяемого компонента: *	2	2	2	2
Паспортизация изготовленного ЭС	1	1	1	1
Итого трудоемкость изготовления ЭС, чел·ч	14	12	10	8
* Изготовление каждой пары промежуточных или целевых газовых смесей включает в себя подготовку и вакуумирование 2 баллонов, дозирование и взвешивание определяемого компонента и газа-разбавителя, расчет молярной доли определяемого компонента, гомогенизацию изготовленных смесей и последующую верификацию пары смесей между собой (отбор образцов гравиметрического приготовления). ** Промежуточная смесь не требуется.				

Таблица 3.2 - Трудоемкость изготовления ЭС - СО многокомпонентной ГС

Этап изготовления ЭС	Трудоемкость, чел·ч	
	Количество определяемых компонентов газовой смеси – 10 и более	Количество определяемых компонентов газовой смеси – менее 10
Определение чистоты вещества	16	10
Подготовка и вакуумирование 2 баллонов	1	1
Изготовление промежуточных смесей	4	3
Взвешивание и дозирование определяемых компонентов и газа-разбавителя в 2 баллонах, расчет молярной доли определяемых компонентов газовых смесей	10	8
Гомогенизация и верификация двух изготовленных газовых смесей	2	2

Окончание таблицы 3.2

Этап изготовления ЭС	Трудоемкость, чел·ч	
	Количество определяемых компонентов газовой смеси – 10 и более	Количество определяемых компонентов газовой смеси – менее 10
Паспортизация изготовленного ЭС	1	1
Итого трудоемкость изготовления ЭС, чел·ч	34	25

Таким образом, установлено, что возможное количество изготавливаемых на ГПЭ за год ЭС - СО ($Q_{\text{ЭС}}$) составляет 500 шт. Такой объем выпуска ЭС - СО ГС является основанием расширения выпуска СО ГС 0-го разряда для обеспечения передачи единицы с учетом действующей ГПС и разработки как новых методов и средств передачи единицы к ВЭТ, так и новых требований к составу ВЭТ (таблица 3.3 и таблица 3.4). В настоящее время на большинстве предприятий, где функционируют ВЭТ, применяют процедуру приготовления ГС только с целью попадания в заданный допуск. ГС изготавливаются из ЧГ по техническим условиям и национальным стандартам, что приводит к частым бракам и отрицательным результатам при аттестации РЭ. Включение в состав ВЭТ в соответствии с МИ 3690-2025 [24], где установлены технические и метрологические требования к аппаратуре ВЭТ, эталонной аппаратуры (таблица 3.3) для определения чистоты вещества (газа), и газосмесительной аппаратуры согласно указанным требованиям в таблице 3.4, позволяет применять ВЭТ для воспроизведения единицы молярной доли компонентов с целью выпуска СО ГС 0-го разряда, что позволяет обеспечить изготовление СО ГС 1 и 2-го разрядов на РЭ в полном объеме и исключить из процедуры изготовления ЭС - СО ГС в БД.

Таблица 3.3 – Требования к техническим и метрологическим характеристикам многофункциональных эталонных установок в составе ВЭТ

Вид примеси	Метод анализа	Предел обнаружения*, молярная доля, млн ⁻¹
Инертные и постоянные газы	Хроматографический с детектором: – Гелиевый ионизационный	0,0006 – 0,004
	– Аргоновый ионизационный	0,010 – 0,002
	– Электронно-захватный – Пламенно-эмиссионный	0,02 – 0,10
	– По теплопроводности	0,10 – 0,2

Окончание таблицы 3.3

Вид примеси	Метод анализа	Предел обнаружения*, молярная доля, млн ⁻¹
Углеводороды предельные (C ₁ -C ₄₀), непредельные (C ₂ – C ₁₀), ароматические (C ₆ – C ₁₀)	Хроматографический с детектором – Масс-селективный	0,00002 – 0,0002
	– Пламенно-ионизационный	0,02 – 0,2
	– Пламенно-фотометрический	0,02 – 0,2
	– По теплопроводности	0,06 – 0,6
Серосодержащие газы (сероводород, метил-, этил- бутилмеркаптаны)	Хроматографический с детектором – Масс-селективный	0,00002 – 0,0002
	– Пламенно-фотометрический	0,02 – 0,10
Галогенсодержащие компоненты	Хроматографический с детектором – Пламенно-ионизационный	0,02 – 0,10
Метанол	Хроматографический с детектором – Пламенно-ионизационный	0,02
Диоксид серы, сероводород	Флуоресцентный	0,0003
Оксид и диоксид азота, аммиак	Хемилюминесцентный	0,0003
Оксид азота (I) (N ₂ O)	Спектрометрический	0,10
Гексафторид серы (SF ₆)		0,10
Трифторид азота (NF ₃)	Спектрометрический	0,10
Силан (SiH ₄)		0,10
Хлористый водород (HCl)		0,10
Фтористый водород (HF)		0,10
Цианистый водород (HCN)		0,10
Кислородсодержащие компоненты (альдегиды, эфиры, спирты, кроме этанола)		2,0
Азотсодержащие компоненты (нитрилы, амины и др.)		10
Хладоны	Хроматографический с детектором – Пламенно-ионизационный	0,2
Вода	Гигрометрический	0,10
* Предел обнаружения для одного и того же типа детектора в зависимости от определяемой примеси находится в указанных пределах		

Таблица 3.4 – Требования к газосмесительной аппаратуре в составе ВЭТ

Наименование средств измерений	Значение характеристики
Компаратор массы: - наибольшая допускаемая нагрузка, кг; - цена деления отсчетного устройства, мг Набор гирь (1 г – 5 кг)	40 2 класс точности E2
Весы равноплечие газовые - наибольшая допускаемая нагрузка, кг; - цена деления отсчетного устройства, мг	20* 1
*При необходимости могут быть использованы весы с другим значением наибольшей допускаемой нагрузки	

На рисунке 3.2 представлен алгоритм воспроизведения единицы молярной доли компонентов в СО ГС 0-го разряда.



Рисунок 3.2 – Алгоритм воспроизведения единицы молярной доли компонентов в СО ГС 0-го разряда

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

Таким образом, разработана физико-математическая модель передачи единицы молярной доли компонентов от ГПЭ к СО ГС в БД, учитывающая воспроизведение единицы молярной доли

компонентов на ВЭТ путем изготовления СО ГС и ЧГ 0-го разряда и приведения единиц содержания примесей в ЧГ к ГПЭ:

$$x_B = 100 - \left(\sum_{i=1}^n x_i + \sum_{j=1}^m x_j \right), \quad (3.2)$$

$$x_i = x_i^{\text{ЭС}} \cdot \frac{A_i}{A_i^{\text{ЭС}}}, \quad (3.3)$$

$$x_B^{\text{II}} = \frac{\frac{M^I}{\mu^I} \cdot x_B^I + \frac{M^{\text{III}}}{\mu^{\text{III}}} \cdot x_B^{\text{III}}}{\frac{M^I}{\mu^I} + \frac{M^{\text{III}}}{\mu^{\text{III}}}}, \quad (3.4)$$

где x_B - молярная доля основного компонента B в чистом газе (или веществе) в СО ЧГ, %; x_i - измеренное значение молярной доли i -го примесного компонента в СО ЧГ, %; x_j - молярная доля j -го примесного компонента в СО ЧГ, соответствующая пределу обнаружения, %; $x_i^{\text{ЭС}}$ - значение молярной доли i -го примесного компонента в ЭС - СО ЧГ, %; A_i - показание установки при измерении молярной доли i -го примесного компонента в СО ЧГ 0-го разряда, %; $A_i^{\text{ЭС}}$ - показание установки при измерении молярной доли i -го примесного компонента в ЭС - СО ЧГ, %; x_B^{II} - молярная доля компонента B в приготовленной газовой смеси, %; x_B^I - молярная доля компонента B в исходной газовой смеси, %; x_B^{III} - молярная доля компонента B в газе-разбавителе, %; M^I , M^{III} - массы смешиваемых газов, г; μ^I , μ^{III} - молярные массы смешиваемых газов, г/моль.

В результате для реализации данной ФММ необходимо разработать специализированные ЭС - СО ЧГ, посредством которых и обеспечивается приведение единиц от ВЭТ к ГПЭ.

Как результат разработки ЭС - СО состава ЧГ разработана новая линия передачи единицы молярной доли ЧГ в рамках совершенствования ГПС по передаче единиц содержания компонентов от ГПЭ (представлена на рисунке 3.3) [261].

В таблице 3.4 представлены требования к МХ СО ЧГ 0 и 1-го разрядов.

Таблица 3.4 – Требования к МХ ЭС - СО ЧГ и СО ЧГ 0 и 1-го разрядов

Статус СО состава ЧГ	Диапазон значений молярной доли, %	Доверительные границы относительной погрешности при $P=0,95$, %
ЭС - СО	98 – 99,99999	$0,2 - 5 \cdot 10^{-6}$
СО 0-го разряда	98 – 99,9999	$0,5 - 1 \cdot 10^{-4}$
СО 1-го разряда	98 – 99,99	$1,0 - 1 \cdot 10^{-2}$

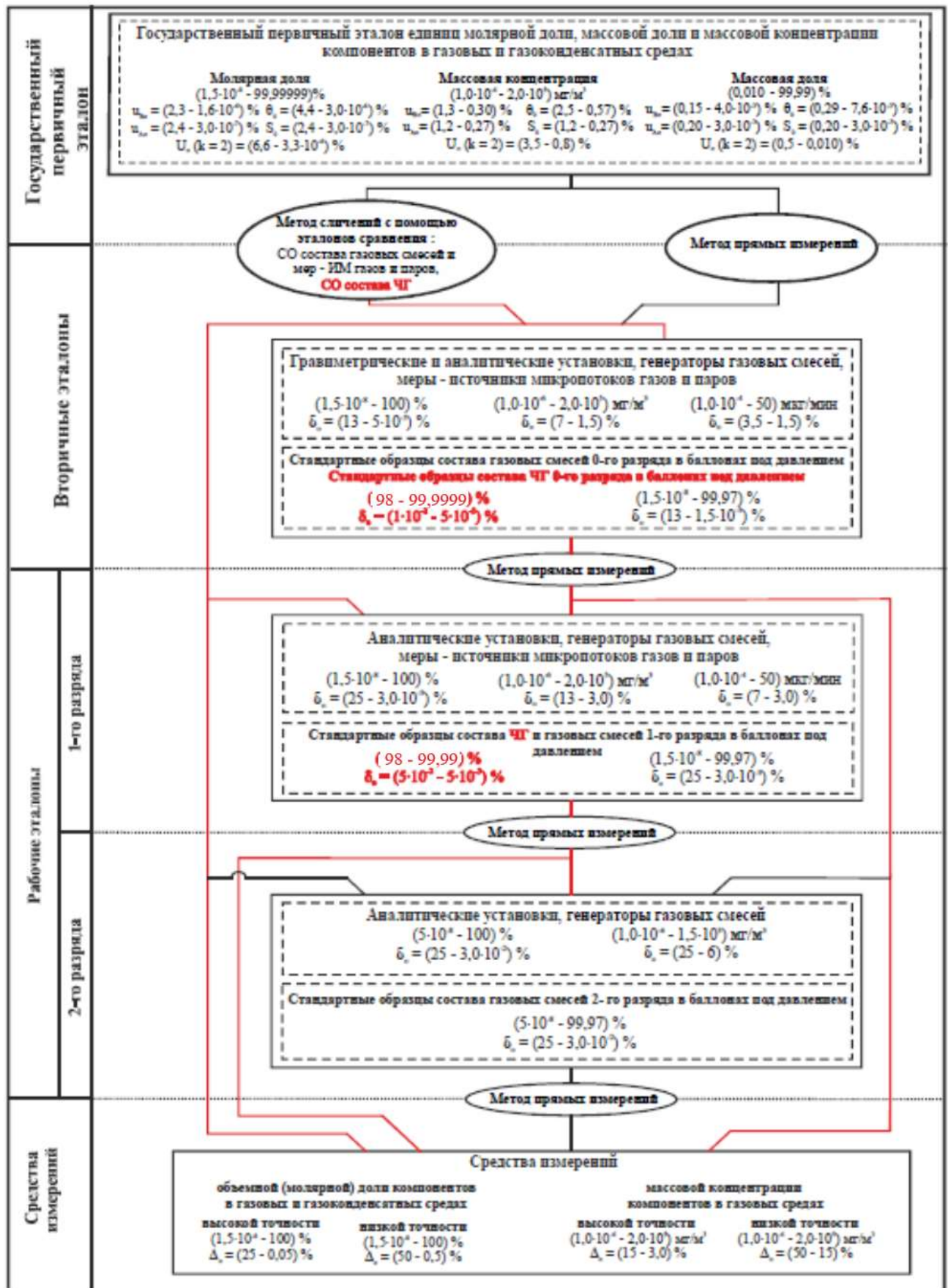


Рисунок 3.3 - Новая линия передачи единицы молярной доли ЧГ в рамках совершенствования ГПС

Таким образом, были разработаны требования к метрологическим характеристикам новых типов «контрольных» ЭС - СО ЧГ и, как результат, разработаны ЭС – специализированные СО состава ЧГ в баллонах малого объема (N₂, He, Ar, H₂, O₂, CO, CO₂, CH₄, Kr, Ne, Xe, C₃H₈, C₂H₄, C₂H₆) с нормированным содержанием примесей Ne, He, H₂, Ar, Xe, Kr, N₂, CH₄, CO, CO₂, O₂, H₂O, C₂-C₄, C₃-C₈ (ГСО 12799-2025 – ГСО 12812-2025) (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Перечень разработанных ЭС - СО ЧГ

№ ГСО	Наименование	Диапазон значений молярной доли основного компонента (ЧГ), %	Определяемые примеси в ЧГ
ГСО 12801-2025	Стандартный образец состава чистого газа азота (ЧГ-N ₂ -ВНИИМ-ЭС)	99,995 – 99,99999	Ar, Ne, He, H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , O ₂ , H ₂ O
ГСО 12799-2025	Стандартный образец состава чистого газа аргона (ЧГ-Ar-ВНИИМ-ЭС)	99,998 – 99,9999	Ne, He, H ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , O ₂ , H ₂ O
ГСО 12804-2025	Стандартный образец состава чистого газа гелия (ЧГ-He-ВНИИМ-ЭС)	99,995 – 99,99999	Ne, H ₂ , Ar, N ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , O ₂ , H ₂ O
ГСО 12803-2025	Стандартный образец состава чистого газа водорода (ЧГ-H ₂ -ВНИИМ-ЭС)	99,995 – 99,99999	Ar, N ₂ , O ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O
ГСО 12805-2025	Стандартный образец состава чистого газа кислорода (ЧГ-O ₂ -ВНИИМ-ЭС)	99,995 – 99,9999	H ₂ , Ar, N ₂ , Kr, Xe, CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O
ГСО 12802-2025	Стандартный образец состава чистого газа неона (ЧГ-Ne-ВНИИМ-ЭС)	99,99 – 99,999	N ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O
ГСО 12800-2025	Стандартный образец состава чистого газа криптона (ЧГ-Kr-ВНИИМ-ЭС)	99,995 – 99,9995	Ne, He, H ₂ , Ar, Xe, N ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , O ₂ , H ₂ O
ГСО 12809-2025	Стандартный образец состава чистого газа метана (ЧГ-CH ₄ -ВНИИМ-ЭС)	99,95 – 99,999	O ₂ , Ar, O ₂ +Ar, N ₂ , CO, CO ₂ , He, H ₂ , H ₂ O сумма C ₂ – C ₃
ГСО 12808-2025	Стандартный образец состава чистого газа пропана (ЧГ-C ₃ H ₈ -ВНИИМ-ЭС)	99,95 – 99,999	O ₂ , Ar, O ₂ +Ar, N ₂ , He, H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O, сумма C ₂ – C ₈
ГСО 12812-2025	Стандартный образец состава чистого газа ксенона (ЧГ-Xe-ВНИИМ-ЭС)	99,997 – 99,9995	Ne, He, H ₂ , Ar, O ₂ , N ₂ , Kr, CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O
ГСО 12811-2025	Стандартный образец состава чистого газа оксида углерода (ЧГ-CO-ВНИИМ-ЭС)	99,5 – 99,99	O ₂ , Ar, O ₂ +Ar, N ₂ , CH ₄ , CO ₂ , He, H ₂ , H ₂ O, сумма C ₂ – C ₄

Окончание таблицы 3.5

№ ГСО	Наименование	Диапазон значений молярной доли основного компонента (ЧГ), %	Определяемые примеси в ЧГ
ГСО 12810-2025	Стандартный образец состава чистого газа диоксида углерода (ЧГ-СО ₂ -ВНИИМ-ЭС)	98 – 99,8	O ₂ , Ar, O ₂ +Ar, N ₂ , CO, He, H ₂ , CH ₄ , H ₂ O, сумма C ₂ – C ₄
ГСО 12807-2025	Стандартный образец состава чистого газа этана (ЧГ-C ₂ H ₆ -ВНИИМ-ЭС)	99,9 – 99,999	O ₂ , Ar, O ₂ +Ar, N ₂ , He, H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O, сумма C ₃ – C ₈
ГСО 12806-2025	Стандартный образец состава чистого газа этилена (ЧГ-C ₂ H ₄ -ВНИИМ-ЭС)	99,9 – 99,999	O ₂ , Ar, O ₂ +Ar, N ₂ , He, H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O, сумма C ₃ – C ₈

Согласно классификации ЭС - СО ГС с учетом способов их использования при обеспечении передачи единицы, которая представлена в таблице 3.6, ЭС - СО изготавливаются как с целью изготовления СО ГС 1 и 2-го разрядов, так и с целью проведения аттестации РЭ.

Таблица 3.6 – Классификация ЭС - СО ГС с учетом способов их использования при обеспечении передачи единицы

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

Разработка новых методов и средств передачи единицы молярной доли компонентов ВЭТ от ГПЭ решает вопрос с исключением «технологических» транспортируемых ЭС из процедуры технологического изготовления СО ГС в БД и замены их на СО ЧГ и ГС 0-го разряда в полном объеме.

На основе разработанных требований к составу и характеристикам ВЭТ была исследована физико-математическая модель передачи единицы от ГПЭ [269], представленная формулами: (3.2), (3.3) и (3.4), оценена расширенная неопределённость изготовления СО ГС 0-го разряда, в рамках аттестации МИ содержания примесей в ЧГ и изготовления ГС из аттестованных ЧГ на соответствующих комплексах аппаратуры для обеспечения выпуска СО ГС 0-го разряда [270, 271, 272], так и в части разработки методик первичной и периодической аттестации ВЭТ с учетом приведения измерения содержания примесей в ЧГ к ГПЭ через «зашифрованные» ЭС [17].

Таким образом, было обеспечено создание ВЭТ нового поколения.

Перечень выпускаемых СО ГС в БД 0-го разряда [22] на ВЭТ нового поколения, прошедшие испытания на ГПЭ в целях утверждения типа, представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Перечень выпускаемых СО 0-го разряда, прошедшие испытания на ГПЭ в целях утверждения типа

№ ГСО	Наименование ГСО
ГСО 12311-2023	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе ароматических углеводородов (АР-М-0)
ГСО 12314-2023	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе бром-, хлор-, фторсодержащих газов (БХФ-М-0)
ГСО 12318-2023	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе кислород-, азотсодержащих газов (КАЗ-М-0)
ГСО 12329-2023	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе постоянных и инертных газов (ПИ-М-0)
ГСО 12332-2023	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе сжиженных газов и жидких углеводородов (СЖУВ-М-0)
ГСО 12335-2023	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе серосодержащих газов (СРС-М-0)
ГСО 12338-2023	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УГВ-М-0)
ГСО 12341-2023	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе химически активных газов (ХАК-М-0)
ГСО 10848-2016	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси имитатора природного газа (ИПГ-ВТ)
ГСО 10562-2015	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси «трансформаторная» газовая смесь (ТР-Ю-0)
ГСО 10563-2015	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси в азоте (N_2 -Ю-0)
ГСО 10564-2015	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси в аргоне (Ar-Ю-0)
ГСО 10565-2015	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси в гелии (He-Ю-0)
ГСО 10566-2015	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси в воздухе (Air-Ю-0)
ГСО 10569-2015	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси в кислороде (O_2 -Ю-0)
ГСО 10570-2015	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси в метане (CH_4 -Ю-0)
ГСО 10571-2015	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси в пропане (C_3H_8 -Ю-0)
ГСО 10857-2016	Стандартный образец состава искусственной смеси – имитатор конденсата газового нестабильного (КГН-Ю-0)
ГСО 10870-2017	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси серосодержащих соединений (СС-Ю-0)
ГСО 10871-2017	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси углеводородных газов (УГ-Ю-0)
ГСО 10699-2015	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси инертных, постоянных и углеводородных газов (ИПУ-Л-0)

Описание типа каждого СО состава ГС 0-го разряда представлено в ФИФ ОЕИ [260].

В настоящее время аттестация РЭ [264, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286] (акты внедрения РЭ ВЭТ с применением ЭС - СО ГС представлены в Приложении Г) включает в себя измерение молярной доли компонентов в «зашифрованных» ЭС - СО ГС на аппаратуре, входящей в состав РЭ, и контроль МХ СО ГС 1 и 2-го разрядов на комплексах аппаратуры ГПЭ. Данный способ аттестации подразумевает транспортировку ГС в БД от ГПЭ к РЭ и обратно. Для исключения транспортировки ЭС - СО ГС в БД предложено разработать новые современные методы аттестации РЭ, на которых выпускаются СО ГС 1 и 2-го разрядов. Были разработаны следующие документы:

- МИ 3693-2025 «Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Рабочие эталоны, обеспечивающие выпуск стандартных образцов состава газовых смесей. Метод аттестации с применением цифровой спектральной модели эталонов сравнения» [27];
- МИ 3692-2025 «Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Рабочие эталоны, обеспечивающие выпуск стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением. Поэлементный метод аттестации» [26].

3.2 Аттестация РЭ на основе ИК-Фурье спектрометра с применением цифровой спектральной модели ЭС - СО ГС для выпуска СО ГС 1 и 2-го разрядов

Используется количественное сравнение параметров спектральной цифровой модели ЭС - СО ГС, пересылаемой посредством информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», с параметрами изготовленного СО ГС на РЭ с использованием спектральной цифровой модели, что позволяет отказаться от необходимости пересылки баллонов с ЭС - СО ГС предприятиям – изготовителям ГС в БД. Разработан метод аттестации РЭ с исключением пересылки баллонов от РЭ к ГПЭ и обратно. Вместо баллонов с ЭС - СО ГС предлагается использовать спектры пропускания ГС, измеренных с помощью ИК-Фурье спектрометров, оснащенных газовыми кюветами. Проводится расчёт значения молярной доли определяемого компонента в целевой ГС по значению молярной доли определяемого компонента в ЭС - СО ГС с помощью ИК спектров пропускания целевой и эталонной ГС, измеренных на разных ИК-Фурье спектрометрах (рисунок 3.4).



Рисунок 3.4 – Аттестация РЭ на основе ИК-Фурье спектрометра с применением цифровой спектральной модели ЭС - СО ГС для выпуска СО ГС 1-го разряда.

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

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

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

К первой группе источников неопределенностей относятся:

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

Ко второй группе источников неопределенностей относятся:

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

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

Фурье - образ спектра интенсивности $f(\Delta)$ в определенном конечном спектральном диапазоне, измеренный ИК-Фурье спектрометром можно представить в виде:

$$f(\Delta) = \left(\int I_m(\nu) \cdot e^{-i \cdot \nu \cdot \Delta} \cdot d\nu \right) \cdot m_a(\Delta) \cdot e^{i \cdot m_{ph}(\Delta)} = f_m(\Delta) \cdot m_a(\Delta) \cdot e^{i \cdot m_{ph}(\Delta)} \quad (3.2)$$

где $I_m(\nu)$ – монохроматический спектр интенсивности излучения на приемнике ИК-Фурье спектрометра, $f_m(\Delta)$ – Фурье-образ монохроматического спектра интенсивности, $m_a(\Delta)$ – амплитудная модуляция интерферометра спектрометра в рассматриваемом конечном спектральном диапазоне, $m_{ph}(\Delta)$ – фазовая модуляция интерферометра спектрометра в рассматриваемом конечном спектральном диапазоне.

Спектр интенсивности $I(\nu)$, рассчитанный по измеренному Фурье-образу, можно представить в виде:

$$I(\nu) = \int f_m(\Delta) \cdot m_a(\Delta) \cdot e^{i \cdot m_{ph}(\Delta)} \cdot A(\Delta) \cdot e^{i \cdot \nu \cdot \Delta} \cdot d\Delta = F^{-1} \left(\int f_m(\Delta) \cdot m_a(\Delta) \cdot e^{i \cdot m_{ph}(\Delta)} \cdot A(\Delta) \right) \quad (3.3)$$

где $A(\Delta)$ – функция аподизации ИК-Фурье спектрометра,

или как свертку монохроматического спектра интенсивности с аппаратной функцией спектрометра $ILS(\nu)$:

$$I(\nu) = (I_m(\nu) * ILS(\nu)) \quad (3.4)$$

где аппаратная функция будет определяться выражением:

$$ILS(\nu) = F^{-1} \left(A(\Delta) \cdot m_a(\Delta) \cdot e^{i \cdot m_{ph}(\Delta)} \right) \quad (3.5)$$

Спектр пропускания газовой смеси, регистрируемый ИК-Фурье спектрометром, можно представить в виде:

$$\tau(\nu) = \frac{((\tau_v(\nu) \cdot I_m(\nu)) * ILS(\nu))}{(I_m(\nu) * ILS(\nu))} \quad (3.6)$$

Если в пределах аппаратной функции прибора мы можем считать монохроматическую интенсивность источника излучения постоянной (такому условию отвечают спектральные диапазоны, в которых отсутствует поглощение излучения парами воды и CO₂), то спектр пропускания можно представить в виде:

$$\tau(\nu) = \frac{((\tau_v(\nu) \cdot I_m(\nu)) * ILS(\nu))}{(I_m(\nu) * ILS(\nu))} \approx \frac{((\tau_v(\nu) \cdot I_{mv}) * ILS(\nu))}{(I_{mv} * ILS(\nu))} = \frac{I_{mv} \cdot (\tau_m(\nu) * ILS(\nu))}{I_{mv}} = (\tau_m(\nu) * ILS(\nu)) \quad (3.7)$$

Для первого и второго спектрометров

$$\tau_1(\nu) = (\tau_{\mathcal{M}}(\nu) * ILS_1(\nu)) \quad (3.8)$$

$$\tau_2(\nu) = (\tau_{\mathcal{M}}(\nu) * ILS_2(\nu)) \quad (3.9)$$

Фурье-образы спектров пропускания, измеренных на приборах, можно представить следующим образом:

$$f_1(\Delta) = F(\tau_{\mathcal{M}}(\nu)) \cdot A_1(\Delta) \cdot m_{a1}(\Delta) \cdot e^{i \cdot m_{ph1}(\Delta)} \quad (3.10)$$

$$f_2(\Delta) = F(\tau_{\mathcal{M}}(\nu)) \cdot A_2(\Delta) \cdot m_{a2}(\Delta) \cdot e^{i \cdot m_{ph2}(\Delta)} \quad (3.11)$$

Представим $m_{a2}(\Delta) \cdot e^{i \cdot m_{ph2}(\Delta)}$ как

$$m_{a2}(\Delta) \cdot e^{i \cdot m_{ph2}(\Delta)} = m_{a1}(\Delta) \cdot e^{i \cdot m_{ph1}(\Delta)} \cdot m_{a21}(\Delta) \cdot e^{i \cdot m_{ph21}(\Delta)} \quad (3.12)$$

где $m_{a21}(\Delta)$ – отношение амплитудных модуляций интерферометров второго и первого спектрометров, $m_{ph21}(\Delta)$ – разность фазовых модуляций интерферометров второго и первого спектрометров.

Тогда

$$f_2(\Delta) = F(\tau_{\mathcal{M}}(\nu)) \cdot A_1(\Delta) \cdot m_{a1}(\Delta) \cdot e^{i \cdot m_{ph1}(\Delta)} \cdot m_{a21}(\Delta) \cdot e^{i \cdot m_{ph21}(\Delta)} \cdot \frac{A_2(\Delta)}{A_1(\Delta)} \quad (3.13)$$

$$f_2(\Delta) = f_1(\Delta) \cdot \frac{A_2(\Delta)}{A_1(\Delta)} \cdot m_{a21}(\Delta) \cdot e^{i \cdot m_{ph21}(\Delta)} \quad (3.14)$$

А спектр пропускания, измеренный на втором приборе, можно выразить через спектр пропускания, измеренный на первом приборе, как

$$\tau_2(\nu) = F^{-1} \left(f_1(\Delta) \cdot \frac{A_2(\Delta)}{A_1(\Delta)} \cdot m_{a21}(\Delta) \cdot e^{i \cdot m_{ph21}(\Delta)} \right) = (\tau_1(\nu) * ILS_{21}(\nu)) \quad (3.15)$$

где $ILS_{12}(\nu)$ – псевдо-аппаратная функция связывающая спектры пропускания измеренные на первом и втором приборах, и определяемая следующим выражением:

$$ILS_{12}(\nu) = F^{-1} \left(\frac{A_2(\Delta)}{A_1(\Delta)} \cdot m_{a21}(\Delta) \cdot e^{i \cdot m_{ph21}(\Delta)} \right) \quad (3.16)$$

Спектр интенсивности $I_2(\nu)$ можно представить как свертку $I_1(\nu)$ с псевдо-аппаратной функцией связывающей спектр интенсивности первого и второго приборов.

$$I_2(\nu) = (I_1(\nu) * ILS_{12}(\nu)) \quad (3.17)$$

Таким образом, для приведения спектра пропускания, измеренного на спектрометре 1, к спектру пропускания, измеренному на спектрометре 2, нам необходимо знать функции

аподизации спектрометров, а так же отношение амплитудных модуляций $m_{a21}(\Delta)$ и разность фазовых модуляций $m_{ph21}(\Delta)$ спектрометров.

Для исключения случая, при котором эталонный спектр измеряется с разрешением меньше, чем спектр, к которому он пересчитывается необходимо выбирать такие параметры измерений и обработки данных ИК-Фурье спектрометров, чтобы выполнялось условие:

$$\frac{A_2(\Delta)}{A_1(\Delta)} \geq 1 \quad (3.18)$$

При правильно настроенных приборах, при невысоком разрешении 4 см^{-1} или 8 см^{-1} функции $m_{a21}(\Delta)$ и $m_{ph21}(\Delta)$ можно записать в следующем виде:

$$m_{a21}(\Delta) = 1 - k_a \cdot \Delta \quad (3.19)$$

$$m_{ph21}(\Delta) = k_{ph1} \cdot \Delta + k_{ph2} \cdot \Delta^2 \quad (3.20)$$

Определение параметров $m_{a21}(\Delta)$ и $m_{ph21}(\Delta)$ производится с помощью спектров пропускания тестовых смесей, с одинаковым содержанием определяемого компонента, измеренных с помощью газовых кювет одинаковой длины.

Правильность определения $m_{a21}(\Delta)$ и $m_{ph21}(\Delta)$ производят однократно с помощью анализа одной и той же эталонной смеси.

Рассмотренные выше выражения приведены для спектров пропускания, представленных в виде непрерывной функции зависимости коэффициента пропускания определяемого газа от волнового числа.

Реальные приборы измеряют дискретные спектры интенсивности, а, следовательно, и спектры пропускания исследуемых газов. Как правило, в существующих приборах шаг спектра определяется шагом регистрируемой интерферограммы, умноженным на число, являющееся степенью 2 (512, 1024, 2048, 4096, 8192 и др.), а шаг интерферограммы, в свою очередь, привязан к длине волны He-Ne лазера, равной 632,816 нм. Помимо этого, к волновым числам отсчётов спектров вводится волновая поправка, связанная с увеличением реального шага интерферограммы из-за конечного размера источника излучения.

Если спектры измеряются на однотипных приборах, к примеру приборах одного производителя, то волновые числа отсчётов спектров будут близки, и их отличие будет определяться разными волновыми поправками (из-за различия пространственных конфигураций источников излучения спектрометров вследствие неидеальности юстировки интерферометров спектрометров).

В этом случае предлагается приравнять значения волновых чисел в спектре второго прибора к волновым числам спектра первого прибора, а смещение спектра войдет в разность фазовых модуляции $m_{ph21}(\Delta)$ приборов при её расчёте по эталонным спектрам.

Для приборов разных производителей придётся применять интерполяцию точек спектра одного прибора к точкам спектра другого прибора. Можно использовать линейную интерполяцию или кубическую интерполяцию сплайнами (все зависит от вида спектра, программные наработки по обоим способам реализованы).

При интерполяции есть возможность уменьшения шага спектра за счёт добавления точек гармоник, из которых состоит спектр с использованием либо установки большего коэффициента заполнения нулями (Zero Fill Factor) в ПО управления прибором, либо добавление нулей в конец Фурье-образа спектра с последующим обратным Фурье-преобразованием. Таким образом можно уменьшить шаг спектра в 2, 4, 8, 16 и т. д. раз, и интерполяцию, в этом случае, использовать простую линейную.

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

- совмещение шкалы волновых чисел спектров приборов, используя интерполяцию,
- расчёт отношения амплитудных модуляций интерферометров второго и первого, спектрометров $m_{a21}(\Delta)$ и разности фазовых модуляций интерферометров второго и первого спектрометров $m_{ph21}(\Delta)$ по эталонным спектрам одной и той же смеси, подаваемой в кюветы одинаковой длины,
- применение рассчитанных параметров при пересчёте спектров.

Указанный выше подход однозначно применим при использовании ИК-Фурье спектрометров одного производителя, например, при использовании линейки спектрометров ФСМ (ФСМ1201, ФСМ1202, ФСМ2203).

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

В этом случае основными источниками неопределенности будут давление и температура газовой смеси в кювете, а также неопределенность оптической длины кюветы.

Наилучшим способом определения давления в кювете конструктивно является установка датчика давления, соединенного с внутренним объемом кюветы. Недостатком этого способа является то, что большинство выпускаемых серийно газовых кювет конструктивно не имеют такой возможности, а также высокая стоимость высокоточных датчиков давления. Если несложно найти возможность модернизировать кювету для эталонного спектрометра, то для спектрометров рабочих эталонов такой возможности может и не быть.

Вторым способом измерения давления является измерение атмосферного давления с помощью имеющегося в лаборатории барометра-анероида, и использование газовой схемы, допускающей перед измерением газовой смеси выровнять давление газовой смеси в кювете с атмосферным давлением.

По аналогии с определением давления газовой смеси в кювете самым точным способом определения температуры газовой смеси в кювете является установка датчика температуры непосредственно в рабочий объем кюветы. Недостаток данного способа тот же – большинство выпускаемых серийно газовых кювет не имеют такой возможности.

Вторым способом определения температуры является установка датчика температуры в газовый тракт на выходе кюветы, а лучше, как на входе, так и на выходе кюветы. В последнем случае температуру газа в кювете можно определить, как среднее значение температур на входе и выходе газовой кюветы. Однако, при таком способе необходимо поддерживать постоянный поток газа через кювету во время регистрации спектра газовой смеси. Данный способ требует приобретения датчиков температуры и их установку в газовую схему обвязки кюветы, что не всегда возможно для приборов рабочих эталонов.

Третий способ определения температуры, это измерение температуры окружающего воздуха и определение разности температуры газа в газовой кювете и температуры окружающего воздуха.

ИК-Фурье спектрометр оснащен тепловым источником излучения, который может нагревать корпус прибора, а также кюветное отделение прибора.

На практике, кювета, установленная в кюветное отделение спектрометра, нагревается от корпуса спектрометра. На полностью прогретом приборе с помощью датчика температуры можно определить максимальную разность температур газовой кюветы и температуры окружающего воздуха Δt_k . При подаче в кювету газовой смеси из баллона с температурой равной температуре окружающего воздуха t_g , можно сделать допущение, что температура газовой смеси в кювете будет находиться в пределах от t_g до $t_g + \Delta t_k$. В этом случае температуру газовой смеси

в кювете можно принять равной $t_g + \frac{\Delta t_k}{2}$, а стандартную неопределенность температуры газовой

смеси в кювете, обусловленной нагревом кюветы, принять равной $\frac{\Delta t_k}{2 \cdot \sqrt{3}}$.

Были установлены: перечень определяемых компонентов и диапазоны молярной доли компонентов СО ГС 1 и 2-го разрядов, а также соответствующие им спектральные диапазоны анализа и ЭС - СО ГС, которые могут применяться в виде цифровой модели (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Перечень СО ГС 1 и 2-го разрядов с определяемыми компонентами

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли, %	Спектральный диапазон анализа, см ⁻¹	ЭС - СО
SO ₂	0,1 – 10	1000 – 1400	ГСО 10774-2016
NO	0,5 – 30	1850 – 1970	
CH ₄	0,01 – 10	1180 – 1400, 2800 – 3200	ГСО 10768-2016
CO	0,01 – 10	2000 – 2250	
CH ₃ OH	0,1 – 6	900 – 1030, 1035 – 1150, 2600 – 3200	ГСО 10769-2016
SF ₆	0,0001 – 10	570 – 1800	ГСО 10768-2016
N ₂ O	0,0001 – 10	1100 – 1350, 2100 – 2620, 3400 – 3520	
C ₂ H ₂ F ₄ (R-134a)	0,0001 – 10	500 – 1600	ГСО 10775-2016
C ₂ Br ₂ F ₄ (R-114b2)	0,0001 – 10	600 – 1400	
C ₂ H ₃ Cl (винилхлорид)	0,1 – 10	540 – 1900	
C ₂ H ₆ S	0,1 – 10	640 – 1500, 2650 – 3200	ГСО 10771-2016
C ₂ H ₆ S ₂	0,1 – 10	900 – 1600, 2800 – 3200	
C ₂ HCl ₃	0,1 – 10	600 – 1000	ГСО 10775-2016
C ₄ H ₁₀ O	0,1 – 10	740 – 1550, 2500 – 3200	ГСО 10769-2016
C ₃ HF ₇ (R-227ea)	0,0001 – 10	650 – 1600	ГСО 10775-2016
CCl ₂ F ₂ (R-12)	0,0001 – 10	800 – 950, 1040 – 1190	
CF ₄ (R-14)	0,0001 – 10	1210 – 1340, 2130 – 2200	ГСО 10775-2016
CHClF ₂ (R-22)	0,0001 – 10	730 – 880, 1040 – 1400, 2950 – 3090	
C ₂ HF ₅ (R-125)	0,0001 – 10	690 – 971, 1040-1480, 2950 – 3050	
CH ₂ F ₂ (R-32)	0,0001 – 10	960 – 1270, 1350 – 1470, 2740 – 3100	

Критерий соответствия результатов аттестации РЭ на основе ИК-Фурье спектрометра:

$$|x_{\text{ЭС}}^{\text{CO}} - x_{\text{ЭС}}^{\text{прив.}}| \leq U(x^{\text{CO}}), \quad (3.21)$$

$$x_{\text{ЭС}}^{\text{прив.}} = x_{\text{ЭС}}^{\text{пасп.}} \cdot \frac{L^{\text{ГПЭ}}}{L^{\text{РЭ}}} \cdot \frac{P^{\text{ГПЭ}}}{P^{\text{РЭ}}} \cdot \frac{(t^{\text{РЭ}} + 27,15)}{(t^{\text{ГЭТ}} + 273,15)}, \quad (3.22)$$

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

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

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

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

$P^{\text{ГЭТ}}$ – давление газовой смеси в кювете при измерении спектра пропускания ЭС на аппаратуре ГПЭ, кПа;

$t^{\text{ГЭТ}}$ – температура газовой смеси в кювете при измерении спектра пропускания ЭС на аппаратуре ГПЭ, °С;

$L^{\text{РЭ}}$ – длина кюветы при аттестации ЭС в качестве СО на аппаратуре РЭ, м;

$P^{\text{РЭ}}$ – давление газовой смеси в кювете при аттестации ЭС в качестве СО на аппаратуре РЭ, кПа;

$t^{\text{РЭ}}$ – температура газовой смеси в кювете при аттестации ЭС в качестве СО на аппаратуре РЭ, °С;

$U(x^{\text{CO}})$ – расширенная неопределенность молярной доли СО в соответствии с МИ РЭ, %.

Результаты опробования цифровой модели на примере ГС на основе оксида азота, представленные в таблице 3.9 и на рисунке 3.5, были признаны положительными.

Таблица 3.9 – Результаты опробования цифровой модели

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

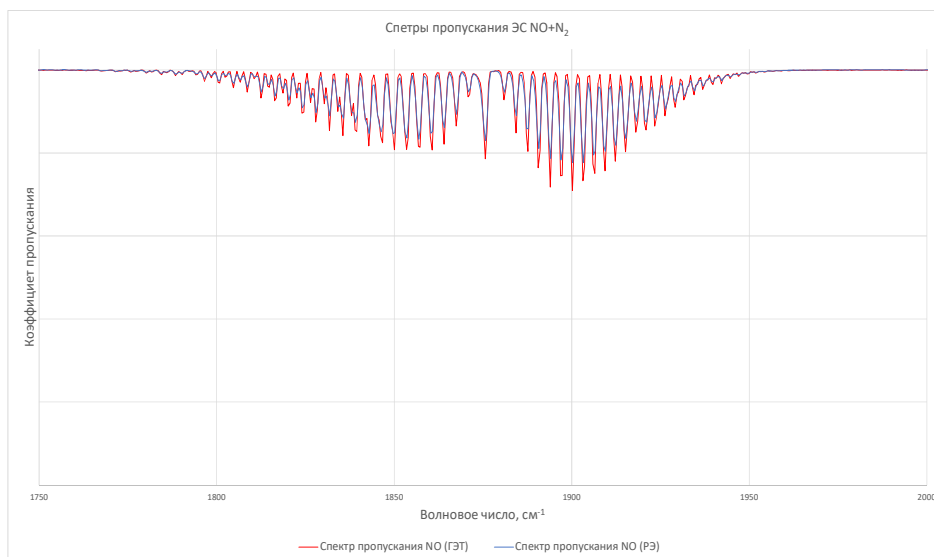


Рисунок 3.5 – Результаты опробования цифровой модели на примере ГС на основе оксида азота

Спектры пропускания представлены на рисунке 3.6.

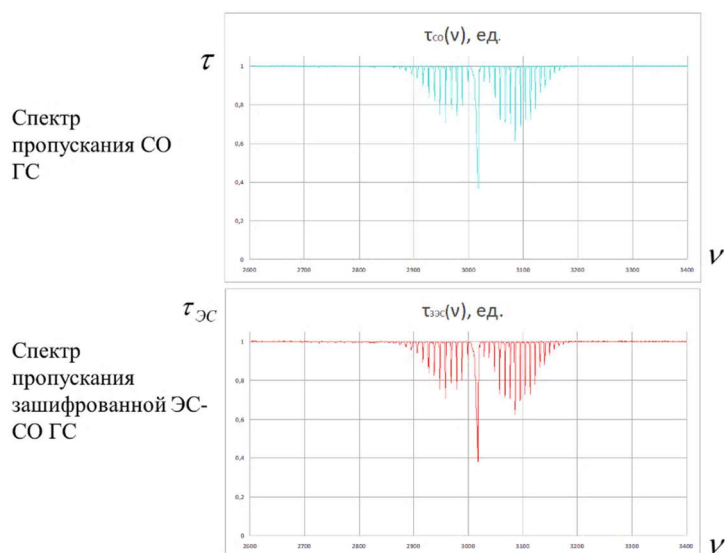


Рисунок 3.6 – Спектры пропускания

Данный метод аттестации имеет серьезные преимущества по сравнению с традиционными методами аттестации с применением транспортируемых ЭС, так как серьезно снижается нагрузка, связанная с перевозкой баллонов с ГС по всей стране (баллоны с ГС являются грузом второго класса опасности) [287]. Причем нет необходимости обеспечивать возврат баллонов к месту хранения ГПЭ. Также не требуется проводить контрольные измерения возвращенного ЭС на ГПЭ для подтверждения стабильности ЭС. Наличие сохраненной цифровой модели на РЭ позволит использовать ее для выпуска СО ГС в БД соответствующего состава и содержания определяемого компонента.

Следующий метод аттестации РЭ, рассмотренный в работе, является перспективным в случае внедрения новых установок в состав РЭ, позволяющих увеличить производительность выпуска СО ГС в БД на РЭ без увеличения нагрузки на выпуск «контрольных» ЭС.

3.3 Поэлементный метод аттестации РЭ на основе динамической газосмесительной установки

Стандартной процедурой дозирования исходных газов при приготовлении СО состава ГС является манометрический метод. Это самый традиционный и простой метод приготовления ГС. Данный метод предполагает дозирование исходных компонентов в откакумированный баллон в соответствии с их давлениями напуска. Существует определенная процедура расчета давлений напуска компонентов в зависимости от следующих параметров приготавливаемой ГС:

- состав газовой смеси (перечень компонентов и молярная доля каждого компонента);
- итоговое давление газовой смеси в баллоне;
- информация о чистоте исходных газов;
- информация о сжимаемости исходных газов (газовых смесей).

В случае приготовления бинарной газовой смеси давление напуска компонентов рассчитывается по формуле

$$P_B = \frac{P_{CM} \cdot (x_B - (x_B)_P) \cdot Z_B}{(x_B)_Ц \cdot Z_{CM}} \quad (3.23)$$

где P_B – абсолютное давление напуска целевого компонента, МПа;

P_{CM} – расчетное (итоговое) давление смеси, МПа;

x_B – молярная доля целевого компонента (В) в приготавливаемой газовой смеси, %;

$(x_B)_P$ – молярная доля целевого компонента в исходном газе-разбавителе, %;

$(x_B)_Ц$ – молярная доля целевого компонента в исходном целевом газе (газовой смеси), %;

Z_B – коэффициент сжимаемости исходного целевого газа (газовой смеси) при давлении P_B ;

Z_{CM} – коэффициент сжимаемости итоговой газовой смеси при давлении P_{CM} .

Данная процедура позволяет рассчитать последовательность и давление напуска компонентов в баллон. Причем точность попадания в допуск лишь отчасти определяется точностью расчета давлений напуска и погрешностью используемых средств контроля давления. Основной причиной отклонения действительного значения молярной доли от требуемого значения являются термодинамические процессы, происходящие в баллоне в процессе дозирования исходных компонентов (адиабатическое сжатие), приводящие обычно к достаточно существенному изменению температуры газовой смеси. В зависимости от вместимости баллона, свойств исходных газов, скорости напуска компонентов это изменение температуры после дозирования может достигать значений порядка 10 °С, что приводит к ошибке фиксации давления напуска порядка 3 %. Возможный путь борьбы с этим – достаточно длительные по времени выдержки после дозирования компонентов перед фиксацией итогового давления,

далеко не всегда могут применяться в случае массового производства СО, поскольку это может в разы увеличить длительность производственного процесса. Помимо этого, контроль давления в баллоне в течении длительного времени приводит к необходимости многократного открывания вентиля баллона, что может привести к неконтролируемой потере части компонентов ГС за счет их перетекания из баллона в газосмесительную установку.

Эта проблема часто еще усугубляется отсутствием надежной информации о коэффициентах сжимаемости исходных газов и газовых смесей.

Использование газосмесительных установок, позволяющих одновременно подключать несколько баллонов – приемников, также не позволяет добиваться полной идентичности ГС, поскольку при параллельном дозировании компонентов ГС в виду различия длины газовых линий, особенностей запорной арматуры (вентилей), скорость дозирования компонентов в баллоны получается различной, что приводит к отличию в температуре газа (ГС) в разных баллонах и соответственно в дополнительной погрешности фиксации давления напуска компонентов.

В последнее время в связи с появлением на рынке новой элементной базы, появились методы (установки) приготовления партий СО с одинаковыми характеристиками. Они основаны на дозировании компонентов не по результатам измерений давления напуска компонентов с присущими этому методу недостатками, а на применении кориолисовых регуляторов массового расхода газа (расходомеров).

Принцип измерений кориолисовых расходомеров состоит в эффекте, возникающем в колеблющейся трубке при протекании по ней газа и заключающемся в изменении частоты, фазового сдвига и амплитуды колебаний, которые пропорциональны массовому расходу газа через трубку.

Схема кориолисового расходомера приведена на рисунке 3.7.

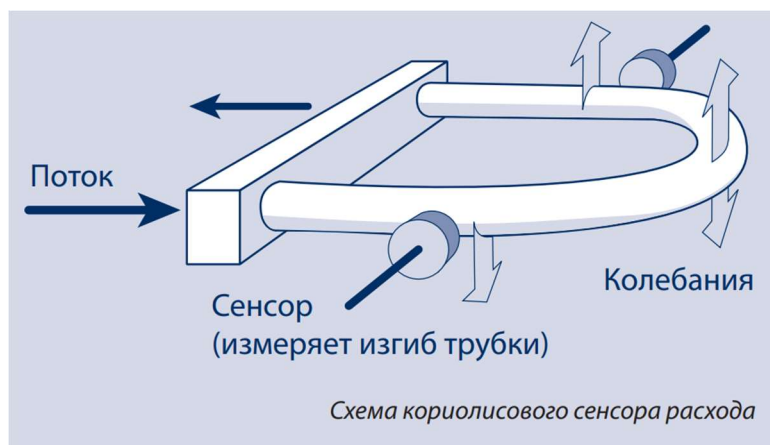


Рисунок 3.7 - Схема кориолисового расходомера

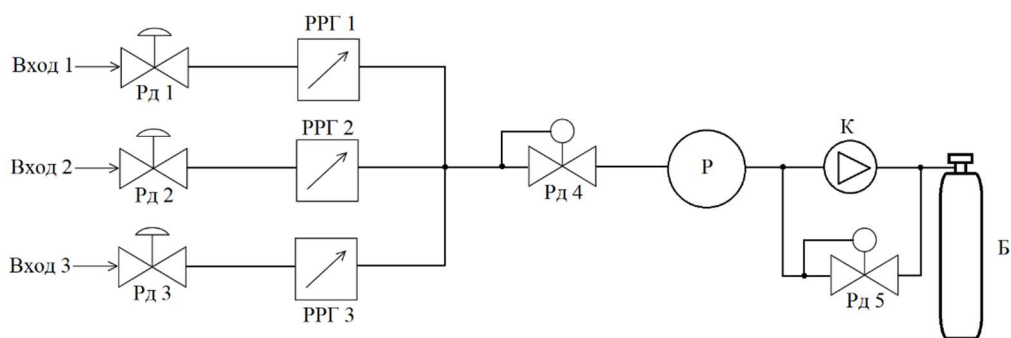
Основным преимуществом кориолисовых расходомеров является то, что они измеряют массовый расход вещества, проходящего через него, который не зависит от вида вещества и его

агрегатного состояния (газ или жидкость), и могут использоваться даже для измерений расхода двухкомпонентных систем. Отградуировав такой расходомер по какому-то веществу (например, азоту – для газовых расходомеров или воде – для жидкостных), его можно использовать для измерений массового расхода любых других веществ.

Данные расходомеры известны и применяются уже достаточно давно, но только в последнее время на рынке появились кориолисовые расходомеры, которые позволяют измерять малые массовые расходы (от 0,1 г/ч) с высокой точностью, что часто требуется в случае их применения для целей приготовления СО газовых смесей.

Динамическая установка позволяет одновременно приготавливать партии идентичных СО ГС в БД [240]. Она состоит из трехканального динамического генератора, мембранного компрессора, системы сопряжения генератора с компрессором, вакуумного насоса, газонаполнительной рампы, системы клапанов и блока управления. Для измерения и регулирования расхода компонентов приготавливаемых газовых смесей используются кориолисовые регуляторы расхода. Генератор позволяет приготавливать бинарные или трехкомпонентные ГС, которые после гомогенизации одновременно подаются на заполнение сразу в несколько баллонов, за счет чего обеспечивается полная идентичность итоговой газовой смеси во всех баллонах из одной партии.

Принципиальная газовая схема установки представлена на рисунке 3.8.



РРГ 1, РРГ 2, РРГ 3 – кориолисовые регуляторы массового расхода газа;

Рд1, Рд2, Рд3 –механический регулятор давления газа (баллонного типа);

Рд4 – электронный регулятор давления газа «до себя»;

Рд5 – электронный регулятор давления газа «после себя»;

Р – ресивер; К – компрессор; Б – рампа с баллонами-приемниками

Рисунок 3.8 – Принципиальная газовая схема динамической установки

Диапазоны измерений массового расхода газа составляют:

- по каналу РРГ 1: от 6,5 до 125 г/мин;
- по каналу РРГ 2: от 2 до 36 г/мин;
- по каналу РРГ 3: от 0,12 до 2,5 г/мин.

Указанные характеристики используемых в установке кориолисовых регуляторов расхода позволяют обеспечивать приготовление ГС с расходом на выходе установки порядка 110 дм³/мин (заполнение одного баллона вместимостью 10 дм³ приготовленной газовой смесью до давления 10,0 МПа осуществляется за 9 мин).

Оценим точностные характеристики рассматриваемого динамического метода приготовления газовых смесей. Для случая приготовления двухкомпонентной газовой смеси молярная доля целевого компонента определяется в соответствии с формулой 3.24.

$$X_B = \frac{\frac{Q_{Ц}}{\mu_{Ц}} \cdot (X_B)_{Ц} + \frac{Q_P}{\mu_P} \cdot (X_B)_P}{\frac{Q_{Ц}}{\mu_{Ц}} + \frac{Q_P}{\mu_P}} \quad (3.24)$$

где X_B – молярная доля целевого компонента (В) в приготавливаемой газовой смеси, %;

$Q_{Ц}$ и Q_P – массовый расход по каналам исходного целевого газа и газа-разбавителя соответственно, г/мин;

$\mu_{Ц}$ и μ_P – молярная масса исходного целевого газа и газа-разбавителя соответственно, г/моль;

$(X_B)_{Ц}$ и $(X_B)_P$ – молярная доля целевого компонента (В) в исходном целевом газе и газе-разбавителе соответственно, %.

Исходя из формулы 3.24 можно составить бюджет неопределенности значения молярной доли, представленный в таблице 3.10.

Таблица 3.10 - Бюджет неопределенности

Источник неопределенности	Оценка составляющей относительной неопределенности, тип	Распределение вероятности	Коэффициент чувствительности	Вклад в суммарную относительную стандартную неопределенность
Расход исходного целевого газа $Q_{Ц}$	$u(Q_{Ц})$, тип В	равномерное	$\frac{\frac{Q_P}{\mu_P}}{\frac{Q_{Ц}}{\mu_{Ц}} + \frac{Q_P}{\mu_P}}$	$\frac{\delta(Q_{Ц})}{\sqrt{3}}$
Расход газа-разбавителя Q_P	$u(Q_P)$, тип В	равномерное	$\frac{\frac{Q_P}{\mu_P}}{\frac{Q_{Ц}}{\mu_{Ц}} + \frac{Q_P}{\mu_P}}$	$\frac{\delta(Q_P)}{\sqrt{3}}$
Молярная доля компонента (В) в исходном целевом газе $(X_B)_{Ц}$	$u(X_B)_{Ц}$, тип В	равномерное	1	$\frac{\delta(X_B)_{Ц}}{\sqrt{3}}$

Окончание таблицы 3.10

Источник неопределенности	Оценка составляющей относительной неопределенности, тип	Распределение вероятности	Коэффициент чувствительности	Вклад в суммарную относительную стандартную неопределенность
Молярная доля компонента (В) в газе-разбавителе $(X_B)_P$	$u(X_B)_P$, тип В	равномерное	$\frac{Q_P \cdot \mu_{Ц} \cdot (X_B)_P}{Q_{Ц} \cdot \mu_P \cdot (X_B)_{Ц}}$	$u(X_B)_P$
Молярная масса исходного целевого газа $\mu_{Ц}$	$u(\mu_{Ц})$, тип В	равномерное	$\frac{\frac{Q_P}{\mu_P}}{\frac{Q_{Ц}}{\mu_{Ц}} + \frac{Q_P}{\mu_P}}$	$u(\mu_{Ц})$
Молярная масса исходного газа - разбавителя μ_P	$u(\mu_P)$, тип В	равномерное	$\frac{\frac{Q_P}{\mu_P}}{\frac{Q_{Ц}}{\mu_{Ц}} + \frac{Q_P}{\mu_P}}$	$u(\mu_P)$
<i>Примечания:</i> $\delta(Q_{Ц})$ – пределы допускаемой относительной погрешности измерений расхода исходного целевого компонента, %; $\delta(Q_P)$ – пределы допускаемой относительной погрешности измерений расхода газа-разбавителя, %; $\delta(X_B)_{Ц}$ – пределы допускаемой относительной погрешности молярной доли компонента (В) в исходном целевом газе, %; $u(Q_P)$ – стандартная относительная неопределенность расхода газа-разбавителя, %; $u(X_B)_P$ – стандартная относительная неопределенность молярной доли компонента (В) в газе-разбавителе, %; $u(\mu_{Ц})$ – стандартная относительная неопределенность молярной массы исходного целевого газа, % $u(\mu_P)$ – стандартная относительная неопределенность молярной массы газа-разбавителя, %.				

Проведем оценку составляющих бюджета неопределенности, все составляющие будем указывать в долях единицы.

1 Неопределенность измерений расхода исходного целевого газа.

Используемые для измерения расхода газа кориолисовые регуляторы массового расхода газа (модель mini CORI-FLOW фирмы Bronkhorst, рег. № 72069-18 в ФИФ ОЕИ) имеют пределы допускаемой относительной погрешности измерений расхода газа $\pm 0,5$ %. Относительная стандартная неопределенность составит $0,5 \cdot 10^{-2} / \sqrt{3} = 0,3 \cdot 10^{-2}$.

2 Неопределенность измерений расхода газа-разбавителя.

Аналогично неопределенности измерений расхода исходного целевого газа данная неопределенность составит $0,3 \cdot 10^{-2}$.

3 Молярная доля целевого компонента (В) в исходном газе.

В случае использования для приготовления газовой смеси чистых исходных газов относительная погрешность молярной доли основного компонента как правило не превышает 0,1 % (а зачастую в десятки и даже сотни раз меньшую). Но для оценки будем брать в расчет худший вариант и соответственно относительная стандартная неопределенность составит $0,1 \cdot 10^{-2} / \sqrt{3} = 0,06 \cdot 10^{-2}$.

Для приготовления газовой смеси может быть использована также промежуточная смесь, а не чистый газ. Если в качестве такой исходной газовой смеси использовать СО 0-го разряда с молярной долей в диапазоне от 1 % до 20 % (что обычно и используется из соображений технологической и экономической эффективности), то относительная стандартная неопределенность молярной доли в такой смеси составит порядка 0,2 % ($0,2 \cdot 10^{-2}$).

4 Молярная доля целевого компонента в газе - разбавителе.

Учитывая существующую практику приготовления газовых смесей и учета информации о составе исходных газов в качестве оценки относительной стандартной неопределенности молярной доли целевого компонента в газе –разбавителе примем значение 5 % ($5 \cdot 10^{-2}$).

5 Молярная масса исходного целевого газа.

Использование стандартных атомных весов CIAAW (комиссии по изотопному составу и атомным весам IUPAC) позволяет определить молярную массу чистого компонента с относительной стандартной неопределенностью порядка $2 \cdot 10^{-5}$. Учитывая, что в любом чистом веществе, помимо основного компонента находятся еще примеси, молярная масса «чистого» вещества рассчитывается по формуле:

$$\mu = \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot X_i \quad (3.25)$$

где μ_i – молярная масса i -того компонента в исходном целевом газе, г/моль;

X_i – молярная доля i -того компонента в исходном целевом газе, моль/моль;

n – число компонентов в исходном целевом газе ($i=1 \dots n$).

Учитывая, что суммарное содержание примесей обычно составляет не более 0,01 %, в качестве максимальной оценки относительной стандартной неопределенности молярной массы примем значение $2 \cdot 10^{-4}$.

Если в качестве исходного целевого газа используется промежуточная газовая смесь (СО 0-го разряда), относительная стандартная неопределенность молярной массы исходного целевого газа максимально составит значение порядка $2 \cdot 10^{-3}$.

6 Молярная масса газа-разбавителя.

Принимая во внимание, что в качестве газов – разбавителей используются технически чистые газы с минимальным и известным как по наименованию, так и по их содержанию перечнем примесей, относительная стандартная неопределенность молярной массы составит $2 \cdot 10^{-4}$.

Числовую оценку составляющих неопределенности проведем для следующих условий:

- $Q_P \gg Q_{Ц}$, что соответствует наиболее часто используемым режимам работы динамических систем для приготовления газовых смесей (используются коэффициенты разбавления более 10), причем это будет соответствовать максимальной оценке составляющих неопределенности;

- $\mu_{Ц} = \mu_P$;

- $(X_B)_{Ц} \gg (X_B)_P$ (на практике содержание целевого компонента в исходном газе превышает его содержание в газе-разбавителе обычно в $(10^2 - 10^6)$ раз).

Основной вклад в бюджет неопределенностей изготовления идентичных СО ГС вносят регуляторы массового расхода, поэтому разработана процедура аттестации динамической установки изготовления идентичных СО состава газовых смесей путем, в первую очередь, оценки соответствия метрологических характеристик регуляторов расхода, представленные в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Бюджет неопределенности СО ГС

Источник неопределенности	Относительная стандартная неопределенность
Расход исходного целевого газа $Q_{Ц}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$
Расход газа-разбавителя Q_P	$0,3 \cdot 10^{-2}$
Молярная доля компонента (В) в исходном целевом газе $(X_B)_{Ц}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Молярная доля компонента (В) в газе-разбавителе $(X_B)_P$	$5 \cdot 10^{-4}$
Молярная масса исходного целевого газа $\mu_{Ц}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Молярная масса исходного газа-разбавителя μ_P	$2 \cdot 10^{-4}$
Относительная суммарная стандартная неопределённость	$0,5 \cdot 10^{-2}$
Относительная расширенная неопределенность (при $k=2$)	$1,0 \cdot 10^{-2}$

Таким образом, проведенный расчет относительной расширенной неопределенности (при $k=2$) молярной доли компонента в случае приготовления газовой смеси с использованием динамической установки на кориолисовых регуляторах массового расхода газа показал, что она не превышает 1 %. Такое значение соответствует точностным требованиям к СО состава газовых смесей 1-го разряда с молярной долей определяемого компонента в диапазоне до 10 %.

Применение динамической газосмесительной установки увеличит производительность изготовления идентичных СО состава бинарных ГС. Ее применение на предприятиях – изготовителях СО позволит рассмотреть возможность контроля выпускаемых СО и периодической аттестации самой РЭ на основе динамической газосмесительной установки без увеличения нагрузки на ГПЭ.

Характеристики РЭ на основе динамической установки по выпуску СО 1-го разряда с относительной расширенной неопределенностью при $k=2$ не более 1 % приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Характеристики РЭ на основе динамической установки

Определяемый компонент в СО 1-го разряда	Диапазон измерений молярной доли, %	Диапазон измерений массового расхода, г/мин
Инертные и постоянные газы	от 0,0001 до 10	по каналу 1 - от 6,5 до 125 г/мин; по каналу 2 – от 2 до 36 г/мин;
Химически активные газы	от 0,0001 до 1	по каналу 3 - от 0,12 до 2,5 г/мин

Опробование опытного образца установки было проведено с положительным результатом. Опробование проводилось путем верификации ГС, приготовленной на динамической газосмесительной установке СО/Н₂ с номинальным значением молярной доли 1,50 % с образцом ГСО 12282-2023 состава ГС соответствующего номинального значения определяемого компонента. Результаты представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Верификация ГС

Номер баллона	Значение молярной доли x_B , млн ⁻¹	$u(x_B)$ - стандартная неопределенность молярной доли, млн ⁻¹	Аналитический сигнал А, усл. ед.
Газосмесительная установка	1,52	0,007	1610
Баллон № 15416	1,515	0,003	1616

$$x_{B1,пер} = x_{B2} \cdot \frac{A_1}{A_2} = 1,515 \cdot \frac{1610}{1616} = 1,509$$

$$\sqrt{u^2(x_{B1}) + u^2(x_{B2}) + (u_{пер})^2} = \sqrt{0,007^2 + 0,003^2 + 0,001^2} = 0,008$$

$$|x_{B1} - x_{B1,пер}| = 1,520 - 1,509 = 0,011 < 2 \cdot 0,008$$

Таким образом, ГС соответствует критерию верификации.

Учитывая, что вклад всех источников неопределенности пренебрежимо мал по сравнению с погрешностью регулятора расхода, предложен поэлементный метод аттестации, который включает только контроль регулятора расхода. Таким образом, исключается изготовление «контрольных» ЭС.

$$\left| \frac{Q_{изм} - Q_{действ}}{Q_{действ}} \right| \cdot 100 \leq 0,5 \quad (3.26)$$

где $Q_{действ}$ – действительное значение массового расхода, г/мин, $Q_{изм}$ – показание регулятора расхода, г/мин.

3.4 Контроль метрологических характеристик выпускаемых СО ГС в БД

Обеспечение применения новых методов и средств передачи единиц содержания компонентов не будет эффективным без контроля МХ выпускаемых СО ГС 1 и 2-го разрядов.

В отличие от СИ, где проводится поверка в соответствии с Методиками поверки, для СО применяется только метрологический контроль на уровне ГПЭ, при этом аккредитация на соответствие требованиям [288, 289, 290, 291] является добровольной. Поэтому были разработаны способы контроля МХ СО ГС 1 и 2-го разрядов путем контроля сопоставимости однотипных ГС в БД, проводимого в рамках аттестации РЭ (рисунок 3.9).



Рисунок 3.9 - Способы контроля МХ всей совокупности ГС в БД

Количество СО, выпускаемых всеми предприятиями – изготовителями СО в 2023 году, приведено в таблице 3.14 и соответственно проиллюстрировано на диаграмме (рисунок 3.10).

Таблица 3.14 – Количество экземпляров СО, выпущенных предприятиями-изготовителями по группам ГС в 2023 г.

№	Группы ГС	Предприятия-изготовители СО																			Общее количество СО по группам ГС
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10	№ 11	№ 12	№ 13	№ 14	№ 15	№ 16	№ 17	№ 18	№ 19	
1	ГС на основе ИП	16888	0	73	2826	4	11762	1376	2000	28702	78	14145	484	3250	1348	755	229	118	2968	193	87199
2	ГС на основе УГ	6075	0	21	27	3	215	1411	0	0	0	772	0	0	0	1207	191	0	0	0	9922
3	ГС с а/у	440	0	0	0	0	0	0	0	110	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	560
4	ИПГ	807	0	0	9	0	481	0	0	1436	0	439	0	0	0	0	0	0	0	0	3172
5	ПГМ	43	965	0	0	0	0	0	0	0	0	0	83	0	0	0	0	0	0	0	1091
6	ТГС	147	0	40	3	0	0	0	0	265	0	123	0	0	0	23	0	0	0	0	601
7	ГС с ХА	4086	0	257	2	0	562	68	0	3682	0	401	0	0	0	0	0	0	0	0	9058
8	ГС с КС	709	0	0	0	2	0	0	0	0	0	39	0	0	0	0	0	31	0	0	781
9	ГС с АС	27	0	0	1650	0	0	35	0	0	0	474	0	0	0	0	0	0	0	0	2186
10	ГС с ГГ	224	0	0	0	0	0	139	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	363
11	ГС с СС	4839	0	0	13	0	486	24	0	1296	0	343	0	0	0	0	0	0	0	0	7001
12	СУГ	749	0	0	0	0	0	0	0	72	0	44	0	0	0	0	0	0	0	0	865
13	НГК	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	29	0	0	0	0	0	0	0	0	39
Общее количество СО по предприятиям		35044	965	391	4530	9	13506	3053	2000	35563	78	16819	567	3250	1348	1985	420	149	2968	193	Всего: 122838
Примечание – Обозначения в таблице: ГС на основе ИП – ГС на основе инертных и постоянных газов (бинарные и многокомпонентные), ГС на основе УГ – ГС на основе углеводородных газов (кроме пп. 3, 4, 12, 13 таблицы), ГС с а/у – ГС, содержащие ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и др.), ИПГ – имитаторы природного газа, ПГМ – природный газ магистральный, ТГС – ГС для анализа трансформаторного масла (трансформаторные ГС), ГС с ХА – ГС, содержащие химически активные газы HCl, HF, Cl ₂ , NO ₂ и др. (кроме п. 11 таблицы), ГС с КС – ГС с кислородсодержащими соединениями, ГС с АС – ГС с азотсодержащими соединениями (кроме ГС, содержащих NO ₂), ГС с ГГ – ГС с галогенсодержащими газами (кроме химически активных), ГС с СС – ГС с серосодержащими соединениями, СУГ – смеси сжиженных углеводородов. НГК – нестабильный газовый конденсат.																					

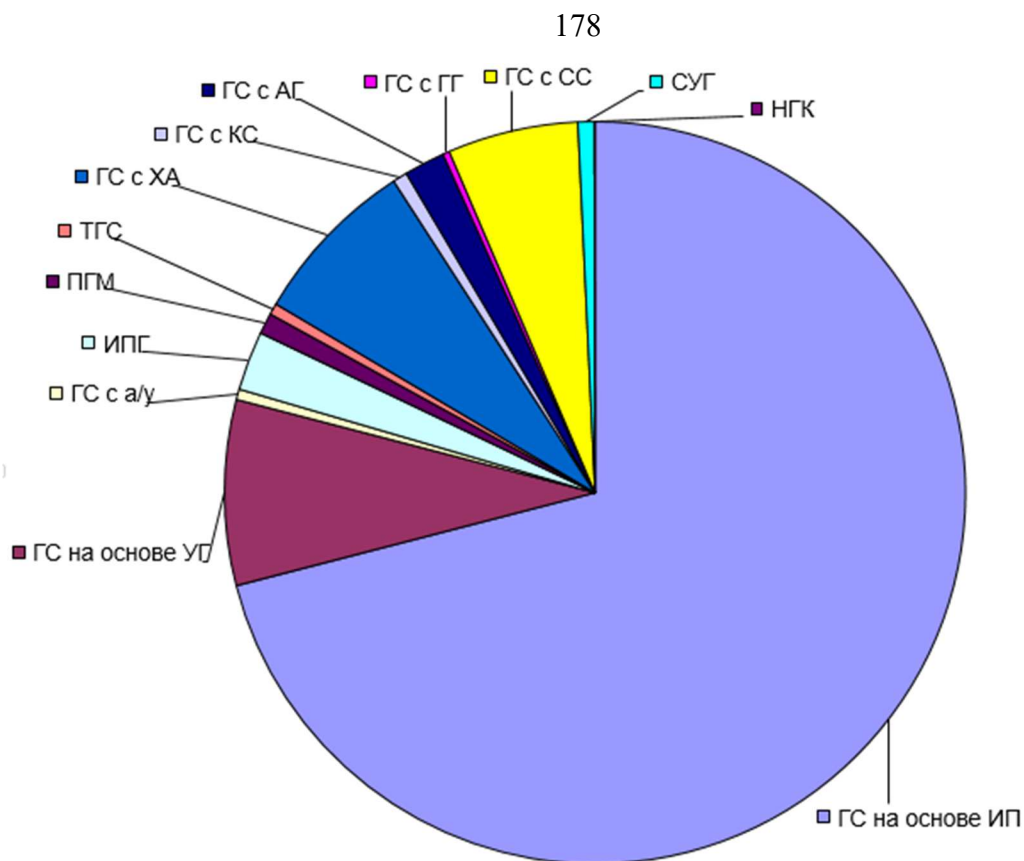


Рисунок 3.10 – Диаграмма выпуска СО по группам ГС в 2023 г.

Анализ количества видов ГС, выпускаемых всеми предприятиями за год, показал, что существуют наиболее массово выпускаемые СО [292] всеми предприятиями, что требует дополнительного выходного контроля МХ каждого экземпляра вне зависимости от предприятия – изготовителя конкретного экземпляра.

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

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

Подготовку и проведение контроля МХ СО осуществляет координатор согласно разработанной МИ 3691-2025 [25]. Координатором является ВНИИМ – организация-хранитель

Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных смесях.

При разработке контрольного образца (далее – КО) – специализированной ГС осуществлялся анализ реальных СО, аттестуемых на аппаратуре РЭ, принадлежащих конкретным предприятиям-изготовителям и относящихся к определенной группе ГС. В качестве КО выбирают СО с компонентным составом и содержанием определяемых компонентов, выпускаемый большинством предприятий. Так, для одной из самых распространенных групп газовых смесей на основе инертных и постоянных газов были разработаны два КО, представленные в таблицах 3.15 и 3.16.

Таблица 3.15 – Специализированная ГС на основе инертных газов

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

Таблица 3.16 – Специализированная ГС на основе постоянных газов

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

В качестве примера результаты контроля МХ СО ГС в БД представлены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Результаты контроля метрологических характеристик СО ГС в БД

№ Предприятия- изготовителя из таблицы 3.13 (№ КО из табл. 3.15, 3.16)	Компонен тный состав специализ ированной ГС	Значения молярной доли определяемых компонентов, %		Относительное отклонение $\delta_x = \frac{(X_{II} - X_{Эс})}{X_{II}} \cdot 100$ %	Относительная расширенная неопределенность (при $k=2$) определяемого компонента СО ГС 1-го разряда U_0 , %	Соответс твие критерию $\delta_x \leq U_0$
		указанные в паспорте производителя X_{II}	измеренные на установке с СКО менее 0,2 % с применением ЭС $X_{Эс}$			
№ 1 (КО №1)	Ar	0,00104	0,00102	1,8	4	соотв.
	Ne	0,00103	0,00101	2,0	4	
	He	0,00105	0,00104	0,9	4	
	Xe	0,00103	0,00101	1,9	4	
	Kr	0,00107	0,00104	2,5	4	
	N2	остальное	остальное	-	-	
№ 1 (КО №2)	CO	0,00108	0,00107	0,9	4	соотв.
	CO ₂	0,00106	0,00109	-2,8	4	
	CH ₄	0,00110	0,00108	1,8	4	
	C ₃ H ₈	0,00108	0,00110	-1,9	4	
	N2	0,00104	0,00108	-3,8	4	
	H2	0,00109	0,00106	2,8	4	
	He	остальное	остальное	-	-	
№ 2 (КО №1)	Ar	0,00106	0,00103	2,8	4	соотв.
	Ne	0,00106	0,00103	2,8	4	
	He	0,00107	0,00105	1,9	4	
	Xe	0,00105	0,00103	1,9	4	
	Kr	0,00103	0,00100	2,9	4	
	N ₂	остальное	остальное	-	-	
№ 2 (КО №2)	CO	0,00109	0,00107	1,8	4	соотв.
	CO ₂	0,00108	0,00104	3,7	4	
	CH ₄	0,00105	0,00103	1,9	4	
	C ₃ H ₈	0,00106	0,00105	0,9	4	
	N ₂	0,00109	0,00106	2,8	4	
	H ₂	0,00107	0,00105	1,9	4	
	He	остальное	остальное	-	-	

Продолжение таблицы 3.17

№ Предприятия- изготовителя из таблицы 3.13 (№ КО из табл. 3.15, 3.16)	Компонен тный состав специализ ированной ГС	Значения молярной доли определяемых компонентов, %		Относительное отклонение $\delta_x = \frac{(X_{II} - X_{Эс})}{X_{II}} \cdot 100$ %	Относительная расширенная неопределенность (при $k=2$) определяемого компонента СО ГС 1-го разряда U_0 , %	Соответс твие критерию $\delta_x \leq U_0$
		указанные в паспорте производителя X_{II}	Измеренные на установке с СКО менее 0,2 % с применением ЭС $X_{Эс}$			
№ 3 (КО №1)	Ar	0,00108	0,00107	0,9	4	соотв.
	Ne	0,00106	0,00104	1,9	4	
	He	0,00107	0,00105	1,9	4	
	Xe	0,00109	0,00106	2,8	4	
	Kr	0,00104	0,00101	2,9	4	
	N ₂	остальное	остальное	-	-	
№ 3 (КО №2)	CO	0,00105	0,00102	2,9	4	соотв.
	CO ₂	0,00106	0,00103	2,8	4	
	CH ₄	0,00108	0,00105	2,8	4	
	C ₃ H ₈	0,00107	0,00105	1,9	4	
	N ₂	0,00107	0,00105	1,9	4	
	H ₂	0,00110	0,00107	2,7	4	
	He	остальное	остальное	-	-	
№ 5 (КО №1)	Ar	0,00105	0,001	4,8	4	не соотв.
	Ne	0,00103	0,00098	4,9	4	
	He	0,00104	0,00100	3,8	4	
	Xe	0,00102	0,00099	2,9	4	
	Kr	0,00104	0,00100	3,8	4	
	N ₂	остальное	остальное	-	-	
№ 5 (КО №2)	CO	0,00110	0,00105	4,5	4	не соотв.
	CO ₂	0,00109	0,00106	2,8	4	
	CH ₄	0,00108	0,00106	1,9	4	
	C ₃ H ₈	0,00108	0,00106	1,9	4	
	N ₂	0,00107	0,00104	2,8	4	
	H ₂	0,00105	0,00100	4,8	4	
	He	остальное	остальное	-	-	
№ 8 (КО №1)	Ar	0,00106	0,00104	1,9	4	соотв.
	Ne	0,00103	0,00101	1,9	4	
	He	0,00107	0,00105	1,9	4	
	Xe	0,00105	0,00103	1,9	4	
	Kr	0,00104	0,00101	2,9	4	
	N ₂	остальное	остальное	-	-	

Окончание таблицы 3.17

№ Предприятия- изготовителя из таблицы 3.13 (№ КО из табл. 3.14, 3.15)	Компонен тный состав специализ ированной ГС	Значения молярной доли определяемых компонентов, %		Относительное отклонение $\delta_x = \frac{(X_{II} - X_{Эс})}{X_{II}} \cdot 100$ %	Относительная расширенная неопределенность (при $k=2$) определяемого компонента СО ГС 1-го разряда U_0 , %	Соответс твие критерию $\delta_x \leq U_0$
		указанные в паспорте производителя X_{II}	Измеренные на установке с СКО менее 0,2 % с применением ЭС $X_{Эс}$			
№ 8 (КО №2)	СО	0,00110	0,00108	1,8	4	соотв.
	СО ₂	0,00109	0,00106	2,8	4	
	СН ₄	0,00110	0,00108	1,8	4	
	С ₃ Н ₈	0,00108	0,00105	2,8	4	
	N ₂	0,00107	0,00103	3,7	4	
	H ₂	0,00108	0,00107	0,9	4	
	He	остальное	остальное	-	-	
№ 10 (КО №1)	Ar	0,00108	0,00107	0,9	4	соотв.
	Ne	0,00107	0,00106	0,9	4	
	He	0,00104	0,00102	1,9	4	
	Xe	0,00109	0,00106	2,8	4	
	Kr	0,00105	0,00101	3,8	4	
	N ₂	остальное	остальное	-	-	
№ 10 (КО №2)	СО	0,00108	0,00104	3,7	4	соотв.
	СО ₂	0,00107	0,00104	2,8	4	
	СН ₄	0,00110	0,00107	2,7	4	
	С ₃ Н ₈	0,00109	0,00106	2,8	4	
	N ₂	0,00105	0,00101	3,8	4	
	H ₂	0,00106	0,00105	0,9	4	
	He	остальное	остальное	-	-	

В результате выявлено, что все КО, изготовленные всеми участниками, сопоставимы и контроль их МХ проведен с положительным результатом. Следовательно, можно говорить о соответствии МХ описанию типа всех СО из данных групп ГС.

Таким образом, с помощью двух специализированных ГС осуществился контроль МХ СО в рамках всей группы ГС на основе инертных и постоянных газов по 12-ти образцам от 6-ти предприятий. При этом данная процедура имеет очень низкую трудоёмкость – 24 чел·ч, что несравнимо с выходным контролем МХ каждого экземпляра на конкретном предприятии.

Отрицательные результаты контроля по одному предприятию-изготовителю СО приводят к необходимости выявления причин несоответствия СО в рамках аттестации РЭ. Основные причины несоответствия результатов работы – это недостаточная оснащённость аналитическим оборудованием и недостаточная квалификация специалистов.

Проведен анализ степени критичности состояния готовности предприятий-изготовителей ГС в БД в Российской Федерации к расширению номенклатуры и количеству выпускаемых СО.

С целью получения информации для развития предприятий – изготовителей ГС в БД в соответствии с ГОСТ Р 51901.12-2007 [293] (таблица 3.18).

Таблица 3.18 – Анализ степени критичности состояния готовности предприятий-изготовителей ГС в БД в Российской Федерации к расширению номенклатуры и количеству выпускаемых СО

Предприятия-изготовители СО	Федеральный округ РФ	Показатели уровня критичности			Показатель критичности и выпуска СО	Степень критичности
		Обеспечение потребности в СО (П)	Недостаточная обеспеченность оборудованием (О)	Потребность в эталонах сравнения (Б)		
№ 1	Северо-Западный	9	2	2	36	Минимальная
№ 2		9	5	4	180	Увеличенная
№ 3	Центральный	9	5	5	225	Увеличенная
№ 4		9	5	4	180	Увеличенная
№ 5		9	6	6	324	Большая
№ 6		9	6	6	324	Большая
№ 7		9	6	6	324	Большая
№ 8	Уральский	9	6	7	378	Большая
№ 9		9	3	4	108	Минимальная
№ 10		9	9	6	486	Большая
№ 11		9	3	3	81	Минимальная
№ 12	Сибирский	9	7	7	441	Большая
№ 13		9	8	9	648	Максимальная
№ 14		9	8	8	576	Максимальная
№ 15		9	6	6	324	Большая
№ 16		9	6	6	324	Большая
№ 17	Южный	9	6	6	324	Большая
№ 18	Приволжский	9	6	6	324	Большая
№ 19		9	8	8	576	Максимальная
№ 20		9	7	6	378	Большая

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

Необходимо разработать девять новых стандартов в соответствии с группами ГС (таблица 1.12). В стандартах должны быть установлены требования к компетентности и стабильному функционированию производителей стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением [289]. Эти стандарты должны определять требования, в соответствии с которыми производят стандартные образцы. Они должны быть предназначен для использования производителем стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением в части регламентации общих процедур обеспечения качества. Стандарты должны охватывать производство всех стандартных образцов 0-го, 1-го, 2-го разрядов в соответствии

с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах [16].

Выводы по Главе 3

Разработаны новые методы и средства передачи единиц содержания компонентов от ГПЭ к ЭУ предприятий – изготовителей.

1 Разработаны алгоритм и физико-математическая модель передачи единицы молярной доли компонентов от ГПЭ к ЭУ предприятий - изготовителей на основе воспроизведения единицы молярной доли компонентов в чистых газах и газовых смесях вторичными эталонами и приведения единицы молярной доли компонентов в ЧГ к ГПЭ с помощью впервые разработанных 14 типов ЭС - СО ЧГ с нормированным комплексом примесных компонентов.

2 Разработаны требования к составу и характеристикам вторичных эталонов для обеспечения выпуска СО ЧГ и ГС 0-го разряда в полном объеме, позволяющего уменьшить выпуск ЭС – СО ГС в 3 раза, за счет исключения применения «технологических» транспортируемых ЭС - СО ГС.

3 Предложена новая линия передачи от ЭС – СО ЧГ к СО ЧГ 0 и 1-го разрядов в рамках Государственной поверочной схемы,

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

5 Разработан новый поэлементный метод периодической аттестации динамической газосмесительной установки, изготавливающей партии идентичных СО ГС 1 и 2-го разрядов на основе смешения газовых потоков, содержащих определяемый компонент и газ-разбавитель,

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

7 Проведен анализа степени критичности состояния готовности предприятий-изготовителей ГС в БД в Российской Федерации к расширению номенклатуры и количеству выпускаемых СО.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ МЕЖДУНАРОДНЫХ КЛЮЧЕВЫХ СЛИЧЕНИЙ

4.1 Формирование механизма установления эквивалентности эталонов в рамках Соглашения о взаимном признании

В 1993 году в рамках Международного Комитета по Мерам и Весам (МКМВ) был создан Консультативный Комитет по Количеству вещества (КККВ), позже переименованный в Консультативный Комитет по Метрологии в Химии и Биологии, основной задачей которого является установление сопоставимости измерений национальных эталонов по количеству вещества посредством проведения международных сличений. В рамках КККВ были созданы рабочие группы по различным видам измерений в области химии и биологии, включающие измерения по неорганическому, органическому, электрохимическому, изотопному, газовому анализу, а также анализу белков, нуклеиновых кислот, клеток и поверхностей [294].

Структура КККВ приведена на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1 – Структура КККВ

С 1993 года уже начали проводиться первые международные ключевые сличения в области физико-химических измерений. Первый утвержденный ГПЭ в области газоаналитических измерений в те годы ГЭТ 154-88 принял участие уже в первых сличениях по газовому анализу CCQM – K1a «Оксид углерода в азоте» и CCQM – K1b «Диоксид углерода в азоте», проведенных в 1993-1994 гг. В настоящее время в рамках этого комитета проведено более 190 ключевых сличений по разным видам измерений в области метрологии в химии и биологии. В области газового анализа было проведено около 70 ключевых сличений, и примерно в 60 из них, включающих сличения по чистым газам, атмосферным, топливным, судебно-медицинскими и технологическим газам, ГПЭ ВНИИМ принимал участие.

В 1999 году директора национальных метрологических институтов (НМИ) подписали составленное МКМВ соглашение о взаимном признании (СВП, MRA) [51], касающееся национальных эталонов и сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых НМИ. В настоящее время СВП подписали 259 институтов, включая 98 НМИ, 157 назначенных институтов и 4 международные организации.

Это соглашение обеспечивает взаимное признание национальных эталонов и сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых НМИ, при выполнении следующих условий:

- 1) функционирование системы качества и демонстрация компетентности НМИ;
- 2) наличие результатов ряда ключевых или дополнительных сличений, проводимых по чётко установленным методикам, которые ведут к количественному выражению степени эквивалентности национальных измерительных эталонов.

Проверка системы качества в КООМЕТ осуществляется путем периодического проведения Peer review на соответствие требованиям стандартов [288, 289], с участием экспертов КООМЕТ из других стран.

Ключевые сличения проводятся для проверки принципиальных приёмов и методов в данной области метрологии. Ключевое сличение – это одно из ряда сличений, выбранное Консультативным Комитетом МКМВ и приводящее к опорному значению ключевого сличения, удостоверенному этим Консультативным Комитетом. Кроме того, ключевые сличения выполняют и другую важную функцию, а именно функцию проверки оцененной точности независимых первичных реализаций единицы.

Посредством ключевого сличения устанавливается степень эквивалентности каждого национального измерительного эталона, которая количественно выражается двумя параметрами:

- а) отклонением от опорного значения ключевого сличения (или степенью эквивалентности D_i),
- б) неопределённостью этого отклонения (при $k=2$).

Степень эквивалентности эталонов является критерием согласования результатов участников с опорным значением ключевого сличения и, таким образом, согласования друг с другом.

Степень эквивалентности D_i для участвующих в сличениях лабораторий определяется согласно уравнению:

$$D_i = x_{i,lab} - x_{i,ref}, \quad (4.1)$$

Стандартную неопределённость степени эквивалентности можно выразить как:

$$u(D_i) = \sqrt{u_{i,lab}^2 + u_{i,ref}^2}, \quad (4.2)$$

где $x_{i,lab}$ и $u_{i,lab}$ – результат измерений участника сличений и соответствующая стандартная неопределенность; $x_{i,ref}$ и $u_{i,ref}$ – опорное значение ключевых сличений и его стандартная неопределенность.

Участие в ряде международных сличений требует воспроизведения различных единиц величин. Так, при участии в международных сличениях CCQM-K165 «Диметилсульфид, 5 nmol/mol», 2020 г., воспроизводились единица молярная доли диметилсульфида и единица массовой концентрации диметилсульфида с применением ИМ. Кроме воспроизведения единиц различных физических величин, в данном случае для проверки правильности были применены различные методы приготовления калибровочных смесей – гравиметрическое приготовление в специализированных баллонах под давлением и динамическое приготовление с помощью термодиффузионного генератора и ИМ диметилсульфида. Также был применен метод независимого изготовления из различных исходных чистых веществ для исключения влияния неочевидных примесей в чистом веществе (метод комплексной верификации). Схемы приготовления двух типов ГС приведены на рисунках 4.2 и 4.3.

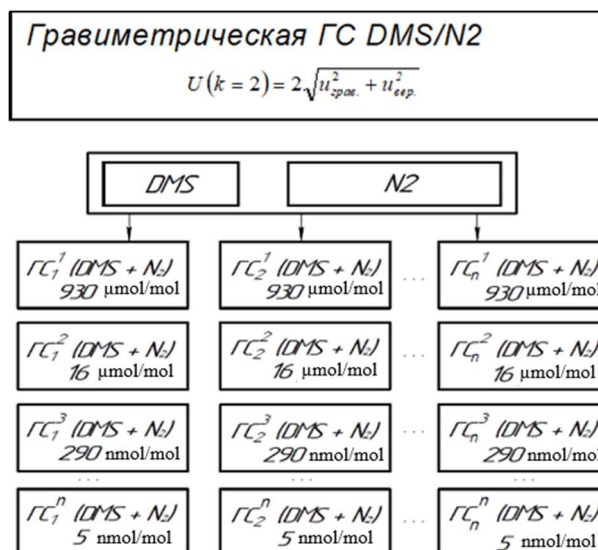


Рисунок 4.2 – Гравиметрическое приготовление в специализированных баллонах под давлением

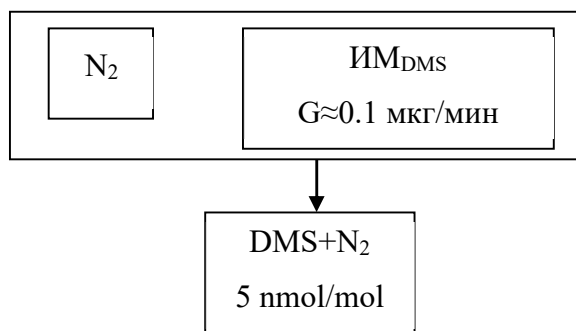


Рисунок 4.3 - Динамическое приготовление с помощью термодиффузионного генератора и источника микропотока диметилсульфида

По результатам сличений НМИ вносят в международную базу данных МБМВ свои измерительные и калибровочные возможности, которые прошли внутрирегиональную и межрегиональную экспертизу. В результате такой процедуры измерительные и калибровочные возможности НМИ становятся общедоступными [31]. На сегодняшний день в международной базе данных калибровочных и измерительных возможностей МБМВ размещена 371 позиция измерительных и калибровочных возможностей ГПЭ по газовому анализу. В таблице 4.1 приведены примеры строк калибровочных и измерительных возможностей (СМС).

Калибровочные возможности реализуются через стандартные образцы наивысшей точности, производимые на постоянной основе номинированными в данной области национальными метрологическими институтами. Такие образцы называют эталонами сравнения.

Таким образом, обеспечивается прозрачная схема, служащая основой для взаимного признания результатов измерений, с одной стороны, и обеспечения прослеживаемости от стандартных образцов высшей точности к средствам измерения, с другой.

Механизм установления эквивалентности СВП представлен на рисунке 4.4.



Рисунок 4.4 - Механизм установления эквивалентности измерений по СВП

Огромное количество целевых веществ и их матриц (особенно в области органических, неорганических и биологических материалов) и отсутствие возможности проводить сличения по каждому из них (так как это привело бы к нереальным рабочим нагрузкам) требуют выработки разных и, в том числе, обобщенных подходов для выбора объектов и порядка проведения ключевых сличений.

В данной главе единица – «молярная доля» компонента выражена в « $\mu\text{mol/mol}$ », « nmol/mol » и « cmol/mol », масса выражена в граммах посредством международного обозначения «g» с учетом международно принятого подхода международной базы данных МБМВ [31].

Таблица 4.1 – Форма представления СМС МБМВ в базе данных ключевых сличений

Матрица	Аналит	СМС, Измеряемая величина	Неопределённость СМС ($k = 2$, $P=0,95$)	CRM, Измеряемая величина	Неопределённость CRM ($k = 2$, $P=0,95$)	Дата утверждения	Идентификац ионный номер	Идентифика ционный номер в базе данных
Азот	Этанол	[50,0; 500,0] μmol/mol	[0,5; 0,3] % отн.	[50,0; 500,0] μmol/mol	[0,5; 0,3] % отн.	2015-06-19	4.4-02	COOMET- QM-RU- 000003A8-1
Воздух	Озон	[0,0; 1000,0] nmol/mol	Q [1,1; 0.022 $x(O_3)$] nmol/mol	-	-	2015-06-19	4.2-85	COOMET- QM-RU- 000003A9-1
Азот	Формальд егид	[1,0; 10,0] μmol/mol	[10,0; 5,0] % отн.	-	-	2018-06-28	4.2-89	COOMET- QM-RU- 000003BM-1
Сжиженн ые углеводор оды	Этан	[1,0; 5,0] cmol/mol	1,4 % отн.	[1,0; 5,0] cmol/mol	1,4 % отн.	2018-06-28	4.3-22	COOMET- QM-RU- 000003BN-1
Синтетич еский или атмосфер ный воздух	Диоксид углерода	[250,0; 520,0] μmol/mol	0,05 % отн.	[250,0; 520,0] μmol/mol	0,05 % отн.	2020-05-27	VNIIM/4.2-90	COOMET- QM-RU- 00000JO0-2

Продолжение таблицы 4.1

Матрица	Аналит	СМС, Измеряемая величина	Неопределённость СМС ($k = 2$, $P=0,95$)	CRM, Измеряемая величина	Неопределённость CRM ($k = 2$, $P=0,95$)	Дата утвержден ия	Идентифика ционный номер	Идентифика ционный номер в базе данных
Азот или синтетиче ский воздух	Сероводор од	[10,0; 500,0] $\mu\text{mol/mol}$	1,0 % отн.	[10,0; 500,0] $\mu\text{mol/mol}$	1,0 % отн.	2021-05-03	4.2-26	COOMET- QM-RU- 0000030R-2
Азот или синтетиче ский воздух	Хлороформ	[0,1; 100,0] $\mu\text{mol/mol}$	2,0 % отн.	[0,1; 100,0] $\mu\text{mol/mol}$	2,0 % отн.	2022-09-13	4.2-43	COOMET- QM-RU- 0000033B-2
Азот или синтетиче ский воздух	Гексафтор ид серы	[0,01; 100,0] mmol/mol	1,0 % отн.	[0,01; 100,0] mmol/mol	1,0 % отн.	2022-09-13	4.2-70	COOMET- QM-RU- 00000332-2

Окончание таблицы 4.1

Матрица	Аналит	СМС, Измеряемая величина	Неопределённость СМС ($k = 2$, $P=0,95$)	CRM, Измеряемая величина	Неопределённость CRM ($k = 2$, $P=0,95$)	Дата утвержден ия	Идентифика ционный номер	Идентифика ционный номер в базе данных
Азот или синтетиче ский воздух	Диметил сульфид	[5,0; 500,0] nmol/mol	5,0 % отн.	[5,0; 500,0] nmol/mol	5,0 % отн.	2023-04-05	4.2-95	COOMET- QM-RU- 0000003V-1
Искусстве нный природны й газ	Изобутан	[0,05; 1,5] cmol/mol	0,75 % отн.	[0,05; 1,5] cmol/mol	0,75 % отн.	2023-04-05	4.3-03	COOMET- QM-RU- 0000031J-3
Синтетич еский или атмосфер ный воздух	Моноокси д азота	[200,0; 4000] nmol/mol	1,0 % отн.	[200,0; 4000] nmol/mol	1,0 % отн.	2024-07-22	4.2-83b	COOMET- QM-RU- 000003AC-2

4.2 Обобщенные подходы для выбора направлений исследований и порядок проведения ключевых сличений

Рабочая группа по газовому анализу РГГА КККВ также имеет обширный набор объектов исследования [295, 296]. Основные задачи рабочей группы по газовому анализу Консультативного комитета по метрологии в химии и биологии отражены в ее документе по стратегии на 2021 – 2030 гг. и включают следующие основные области исследования:

- 1) Измерения парниковых газов, летучих органических соединений, аэрозолей;
- 2) Измерение выбросов от промышленности, сельского хозяйства и транспорта;
- 3) Измерение состава природного газа, содержания серосодержащих одорантов;
- 4) Измерение состава биометана, сжиженного природного и попутного газов;
- 5) Проверка качества водородного топлива;
- 6) Диагностика заболеваний по анализу выдоха;
- 7) Контроль производственных процессов в передовых технологиях: измерение микросодержаний водяных паров, в технологических газах, анализ благородных газов, определение микроколичеств (и ниже) других критических загрязнителей в виде паров и аэрозолей.

Большой набор аналитических задач в газовом анализе требует выработки оптимальных подходов выбора сличений и периодичности их повторения. В области газового анализа стратегия рабочей группы по выбору сличений [297] включает выделение двух основных групп сличений:

- 1) Базовые сличения для поддержки основных компетенций по гравиметрическому приготовлению, анализу чистоты и измерению газов. Эта группа сличений включает относительно несложные аналитические задачи по измерению содержания, таких газов как CO, CO₂, O₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, SO₂ в азоте или воздухе в диапазоне молярной доли от 10 млн⁻¹ до 50 %.

Участие в трех базовых сличениях позволяет поддерживать калибровочные и измерительные возможности по любому из компонентов этой группы.

- 2) Сличения по компонентам и смесям, которые представляют сложные аналитические задачи. Сюда входят нестабильные и химически активные компоненты в газовых смесях, а также смеси с низкими содержаниями компонентов и сложные многокомпонентные смеси (природный газ). Примерами могут служить сличения по измерению метана на атмосферном уровне, этанола, аммиака, диоксида азота в матрицах азота или синтетического воздуха.

Сличения, проведенные более 15 лет назад, устаревают и не могут быть использованы для поддержки калибровочных и измерительных возможностей. Сличения старше 10 лет могут

использоваться для поддержки СМС только в случае, если рабочая группа не организовала заменяющие сличения.

Организация порядка проведения сличений детально обсуждается на заседаниях рабочей группы. Координатору сличений необходимо обеспечить наивысшую прецизионность и правильность измерений. Выбор опорного значения также обсуждается после получения координатором результатов измерений участников.

Существует два способа организации сличений – образцы по сличениям рассылаются участникам (это аналитические сличения или сличения модели 1) или участники сами изготавливают образцы и посылают координатору для измерений (это сличения гравиметрические или модели 2) [298].

4.3 Установление эквивалентности ГПЭ ВНИИМ зарубежным эталонам НМИ мира

Программа подготовки ГПЭ к сличениям включают следующий перечень процедур:

1) подбор соответствующей аппаратуры и баллонов с подходящей внутренней поверхностью;

2) анализ чистоты исходных газов на все возможные примесные компоненты и особенно встречающую примесь. В случае анализа химически активных газов необходимо приготовить разбавленную смесь и проанализировать эту смесь;

3) гравиметрическое приготовление ГС в баллонах под давлением, как правило, многоступенчатое. В основном применяется от 2 до 5 ступеней разбавления с верификацией состава на каждой ступени минимум трех параллельно приготовленных ГС;

4) проверка правильности измерений на различных комплексах установок ГПЭ и с использованием другого воспроизведения единицы молярной компонента в ГС (например, ГС, приготовленных с помощью ИМ или способом разбавления более концентрированных смесей);

5) проверка сорбции компонентов на стенках баллона [223] путем перепуска ГС в другой баллон и сравнением сигналов от материнской и перепущенной смеси;

6) проверка стабильности приготовленных ГС, в случае гравиметрических сличений [299].

7) оформление отчета измерений с протоколами измерений, включающих полный бюджет неопределенности.

8) отправка отчета и ГС в БД в координирующую лабораторию НМИ. Возврат баллона и обсуждение результатов на заседании Рабочей группы по газам.

9) опубликование позиции СМС по результатам участия в сличении.

Все процедуры 1) – 6) проводятся в обязательном порядке на ГПЭ, на основе комплексов много функциональных установок и соответствуют способам, описанным в главе 2.

Перечень международных сличений, в которых принял участие ГПЭ за период с 2010 г. по 2025 г., приведён в таблице 4.2 [300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341]. Сличения [342, 343, 344] распределены по группам ГС (таблица 1.12), таким образом, результаты участия в каждом из них подтверждают достоверность и высокий уровень воспроизведения единиц содержания компонентов на ГПЭ по каждой группе ГС.

Таблица 4.2 - Перечень международных сличений за период 2010 – 2025 гг.

Группа ГС	Международные сличения (с 2010 г. и до 2025 г.)
Газовые смеси и чистые газы, содержащие инертные и постоянные газы	CCQM-K84 «Оксид углерода в воздухе (300 nmol/mol) », 2011 г. CCQM-K82 «Метан в синтетическом воздухе (2 μmol/mol)», 2012 г. COOMET.QM-S2 «Метан в синтетическом воздухе (100 μmol/mol)», 2012 г. CCQM-K101 «Кислород в азоте на уровне 10 μmol/mol», 2013 г. COOMET.QM-S3 «СО в синтетическом воздухе (3 μmol/mol)», 2013 г. COOMET.QM-S5 «Автомобильные газы», 2013 г. CCQM-K113 «Благородные газы», 2014 г. CCQM-K116 «10 μmol/mol воды в азоте», 2015 г. COOMET.QM-S3.2015 «СО в азоте (5 μmol/mol)», 2016 г. CCQM-K120 «СО₂ в воздухе на атмосферном уровне», 2016 г. COOMET.QM-K120 «СО₂ в воздухе на атмосферном уровне», 2019 г. CCQM-K3.2019 «Автомобильные газы», 2020 г. COOMET.QM-K3.2019 «Автомобильные выхлопные газы», 2023 г. CCQM-K82.2023 «Метан в воздухе на атмосферном уровне», 2023 г. EURAMET 1220 «Анализ примесей в водороде», 2014 г. CCQM-K164 «Чистота водорода», 2021 г.
Газовые смеси, содержащие ароматические углеводороды (бензол, метил-, этил- и винилбензол, о-, м- и п- ксилолы)	CCQM-K10.2018 «BTEX 5 nmol/mol в азоте, 6 компонентов (бензол, толуол, этилбензол, о-, m-,p-ксилолы)», 2018 г.

Окончание таблицы 4.2

Тип смеси	Международные сличения (с 2010 г. и до 2024 г.)
Газовые смеси с кислород- и азотсодержащими соединениями	EURO.QM-K4 «Этанол в азоте», 2010 г. COOMET.QM-S1 «Оксид азота в азоте (50 $\mu\text{mol/mol}$)», 2011 г. CCQM-K93 «Этанол в азоте», 2011 г. BIPM.QM-K1 «Озон на атмосферном уровне», 2014 г. COOMET.QM-K93 «Этанол в азоте», 2014 г. CCQM-K137 «NO в азоте, 30-70 $\mu\text{mol/mol}$», 2017 г. APMP.QM-S13 «N₂O в азоте, 1000 $\mu\text{mol/mol}$», 2017 г. CCQM-K68.2019 «N₂O на атмосферном уровне», 2019 г.
Газовые смеси с галогенсодержащими соединениями	CCQM-K15 «SF₆ и CF₄ в азоте», 2003 г.
Газовые смеси с серосодержащими соединениями	CCQM-K76 «Диоксид серы в азоте (100 $\mu\text{mol/mol}$)», 2010 г. APMP.QM-K41 «Сероводород в азоте», 2010 г. COOMET.QM-K76 «Диоксид серы в азоте (100 $\mu\text{mol/mol}$)», 2011 г. CCQM-K94 «Диметисульфид в азоте (диапазон: 5-20 $\mu\text{mol/mol}$)», 2012 г. CCQM-K165 «Диметилсульфид, 5 nmol/mol», 2020 г.
Газо-жидкостные смеси, содержащие углеводороды	CCQM-K119 «Сжиженные углеводородные газы», 2015 г. COOMET.QM-S4 «Измерение содержания компонентов (C₃-C₅) в смесях сжиженных углеводородов», 2017 г.
Газовые смеси, содержащие углеводородные соединения	CCQM-K77 «Нефтезаводской газ», 2010 г. CCQM-K111 «Пропан в азоте (1000 $\mu\text{mol/mol}$)», 2014 г. CCQM-K112 «Состав биогаза», 2015 г. COOMET.QM-K111 «Пропан в азоте (1000 $\mu\text{mol/mol}$)», 2016 г/ CCQM-K118a,b «Природный газ», 2017 г.
Газовые смеси, содержащие химически активные вещества	CCQM-K90 «Формальдегид в азоте (2 $\mu\text{mol/mol}$)», 2015 г. CCQM-K117 «Аммиак в азоте», 2017 г. CCQM-K41.2017 «H₂S в азоте, 10 $\mu\text{mol/mol}$», 2017 г. CCQM-K74.2017 «NO₂ в азоте, 10 $\mu\text{mol/mol}$», 2018 г. CCQM-K175 «Хлористый водород в азоте», 2022 г.
Газовые смеси с заданным изотопным составом углерода и кислорода в чистом CO ₂ и в CO ₂ воздуха	CCQM-P204 «Изотопные соотношения углерода и кислорода в CO₂», 2020 г. CCQM-P239 «Изотопные соотношения (^{δ13}C and ^{δ18}O) в CO₂ воздуха», 2024 г.

В качестве иллюстрации результатов участия в сличениях на рисунках 4.5 – 4.13 приведены результаты международных ключевых сличений по соответствующим группам ГС.

1) CCQM-K120 «CO₂ в воздухе на атмосферном уровне», 2016 г., в группе ГС и ЧГ, содержащих инертные и постоянные газы.

Научные метрологические институты участники (страны участники): GUM (Польша), KRISS (Корея), LNE (Франция), NIM (Китай), NMII (Япония), NMISA (Южная Африка), NOAA (США), NPL (Великобритания), VNIIM (Россия), VSL (Нидерланды), UME (Турция), BFKH (Венгрия), NIST (США), NPLI (Индия).

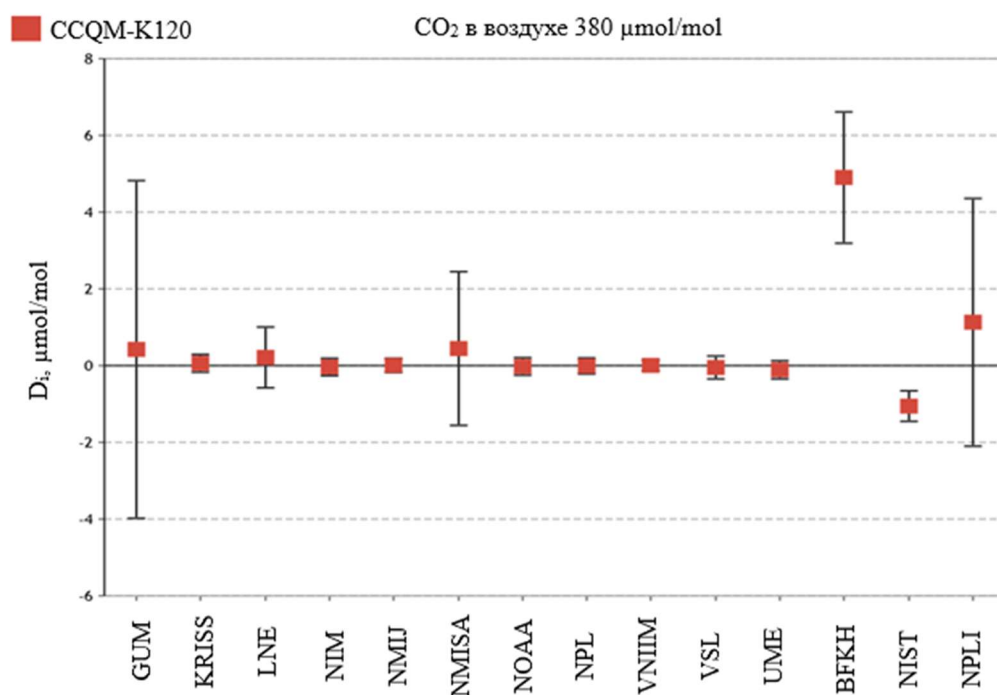


Рисунок 4.5 - Результаты сличений CCQM-K120

2) CCQM-K10.2018 «BTEX 5 nmol/mol в азоте, 6 компонентов (бензол, толуол, этилбензол, о-, м-, п-ксилолы)», 2018 г., в группе ГС, содержащих ароматические углеводороды (бензол, метил-, этил- и винилбензол, о-, м- и п- ксилолы). В качестве примера приведены результаты по бензолу.

Научные метрологические институты участники (страны участники): KRISS (Корея), LNE (Франция), NIST (США), NMISA (Южная Африка), NPL (Великобритания), VNIIM (Россия), VSL (Нидерланды), METAS (Швейцария), UBA (Германия), CHMI (Чехия).

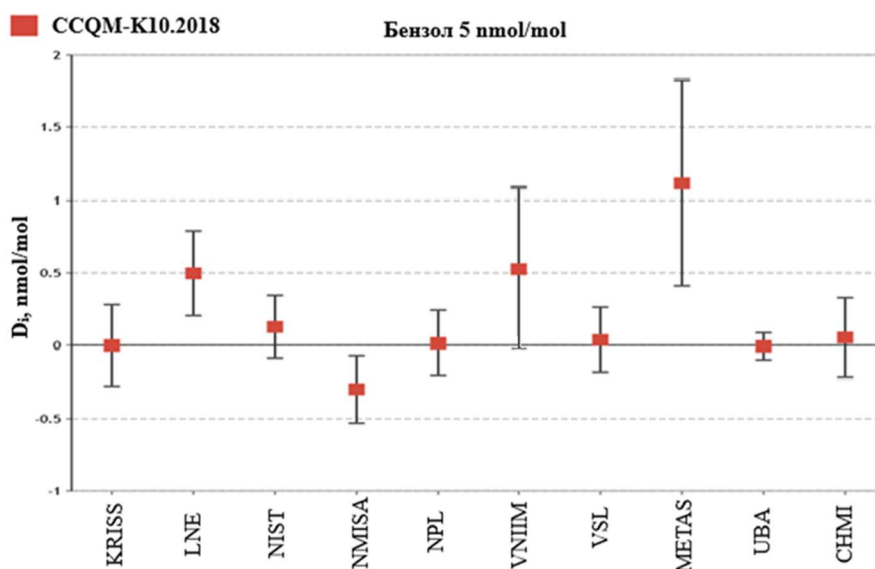


Рисунок 4.6 - Результаты сличений CCQM-K10.2018

3) CCQM-K68.2019 «N₂O на атмосферном уровне», 2019 г., в группе ГС с кислород-, и азотсодержащими соединениями.

Научные метрологические институты участники (страны участники): MIKES (Финляндия), KRIS (Корея), LNE (Франция), NIM (Китай), NMISA (Южная Африка), NOAA (США), NPL (Великобритания), VNIIM (Россия), VSL (Нидерланды), NIST (США).

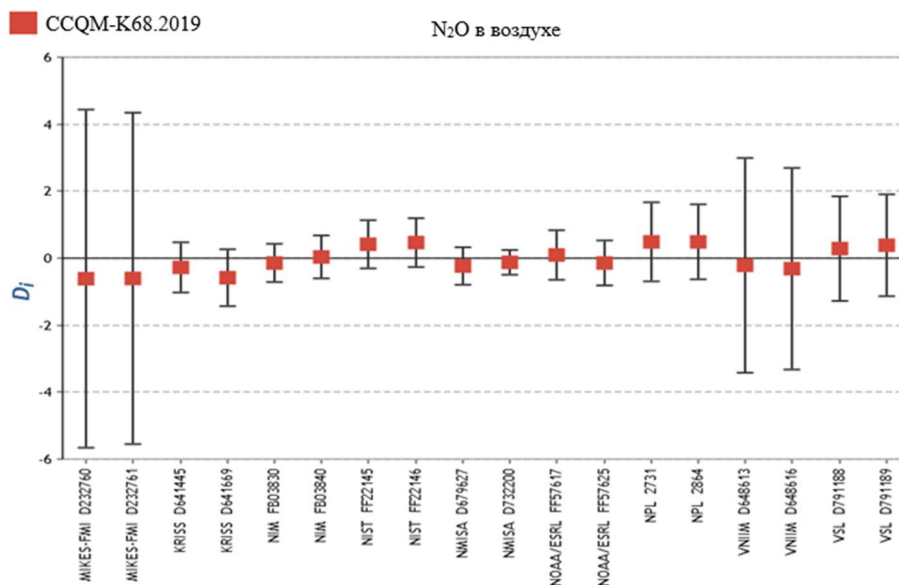


Рисунок 4.7 - Результаты сличений CCQM-K68.2019

4) CCQM-K119 «Сжиженные углеводородные газы», 2015 г., в группе газо-жидкостных смесей, содержащих углеводороды.

Научные метрологические институты участники (страны участники): KRIS (Корея), LNE (Франция), NPL (Великобритания), VNIIM (Россия), VSL (Нидерланды), NMIA (Австралия).

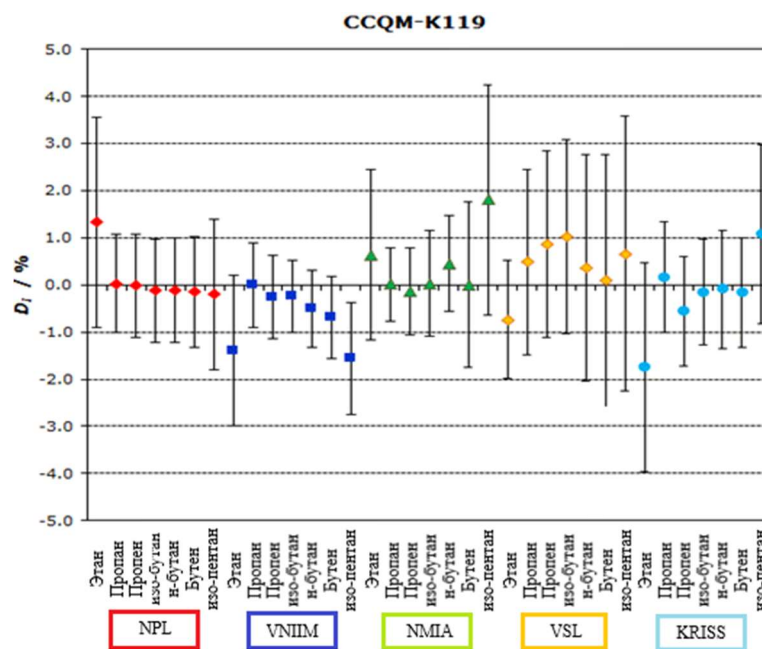


Рисунок 4.8 - Результаты сличений CCQM-K119

5) CCQM-K165 «Диметилсульфид, 5 nmol/mol», 2020 г., в группе ГС с серосодержащими соединениями.

Научные метрологические институты участники (страны участники): KRIS (Корея), NIM (Китай), NPL (Великобритания), VNIIM (Россия).

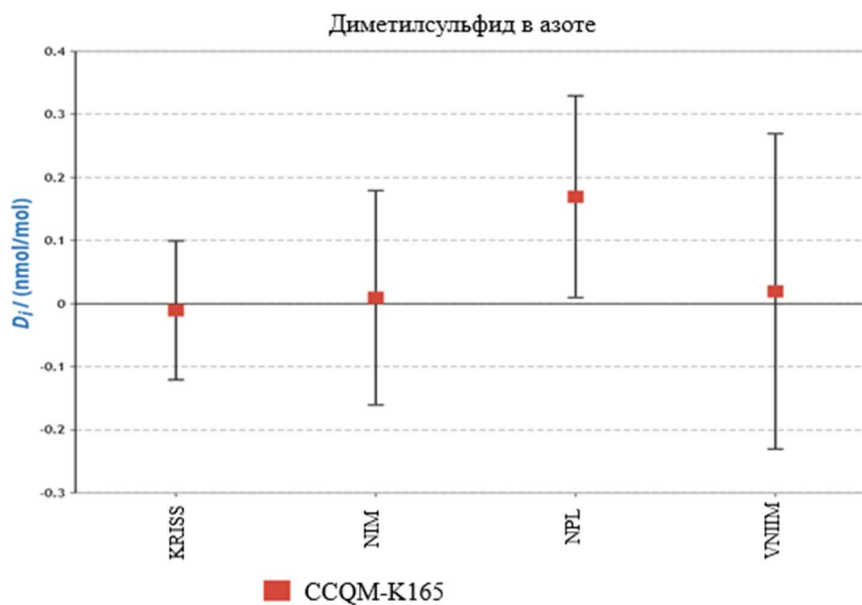


Рисунок 4.9 - Результаты сличений CCQM-K165

6) CCQM-P204 «Изотопные соотношения углерода и кислорода в CO₂», 2020 г., в группе ГС с заданным изотопным составом углерода и кислорода в чистом CO₂ и в CO₂ воздуха.

Научные метрологические институты участники (страны участники): KRIS (Корея), LNE (Франция), NIM (Китай), NPL (Великобритания), VNIIM (Россия), NIST (США), NMII (Япония), INMETRO (Бразилия), CSIRO (Австралия), NRC (Канада), UME (Турция).

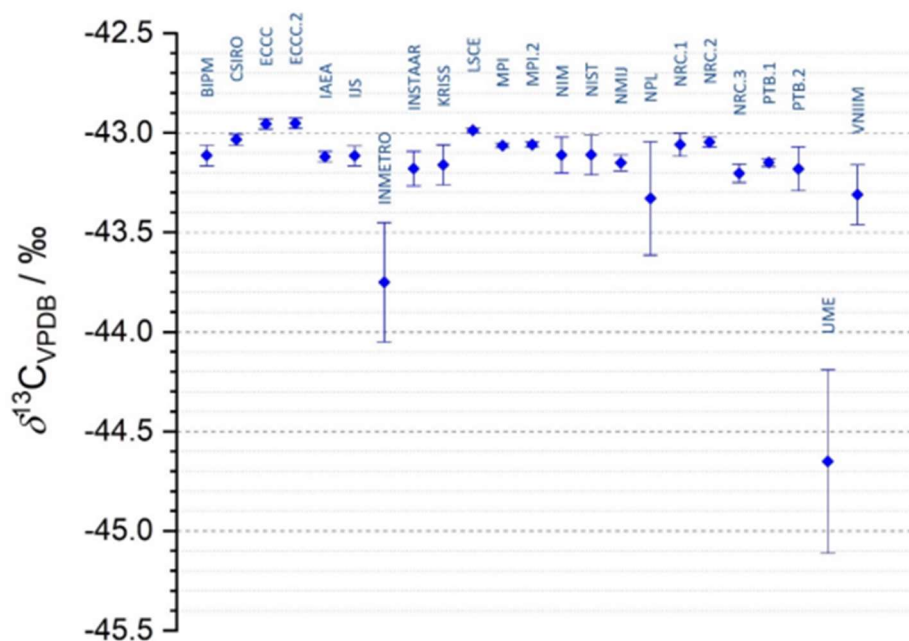


Рисунок 4.10 - Результаты сличений CCQM-P204

7) CCQM-K118a,b «Природный газ», 2017 г., в группе ГС, содержащих углеводородные соединения (компоненты: азот, диоксид углерода, гелий, водород, этан, пропан, изобутан, н-бутан, изопентан, н-пентан, нео-пентан, н-гексан, метан). В качестве примера приведены результаты по изо-бутану.

Научные метрологические институты участники (страны участники): VSL (Нидерланды), KRISS (Корея), NIM (Китай), NPL (Великобритания), VNIIM (Россия), NMIJ (Япония), UME (Турция), NMIA (Австралия), BAM (Германия), GUM (Польша), CMI (Чехия).

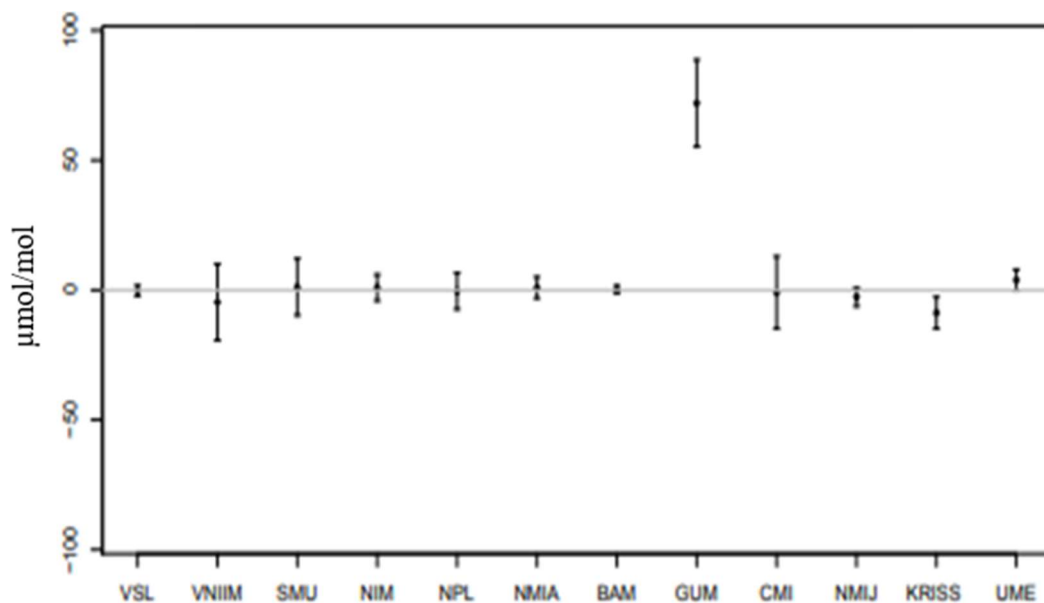


Рисунок 4.11 - Результаты сличений CCQM-K118a,b

8) EURAMET 1220 «Анализ примесей в водороде», 2014 г., в группе ГС и ЧГ, содержащих инертные и постоянные газы.

Научные метрологические институты участники (страны участники): KRISS (Корея), NPL (Великобритания), VNIIM (Россия), VSL (Нидерланды),

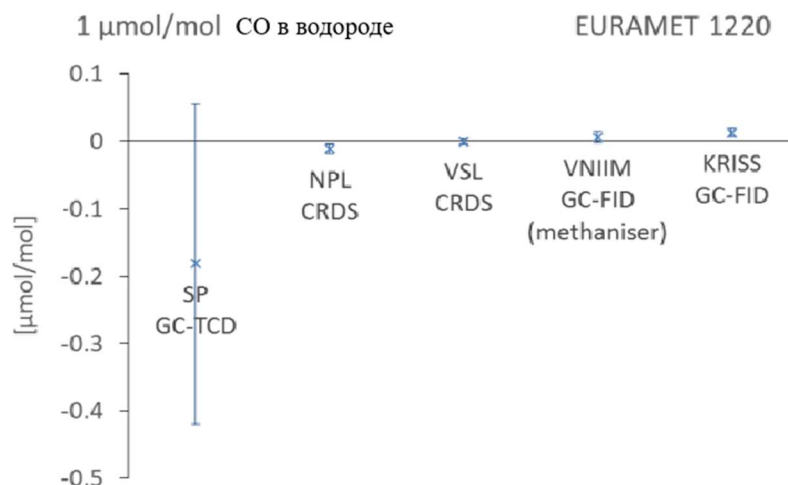


Рисунок 4.12 - Результаты сличений EURAMET 1220

9) CCQM-K41.2017 «Сероводород в азоте (10 $\mu\text{mol/mol}$)», 2017 г., в группе ГС, содержащих химически активные вещества.

Научные метрологические институты участники (страны участники): KRISS (Корея), NIM (Китай), NPL (Великобритания), VNIIM (Россия), VSL (Нидерланды), BFKH (Венгрия), NMIA (Австралия), NMISA (ЮАР), IPQ (Португалия).

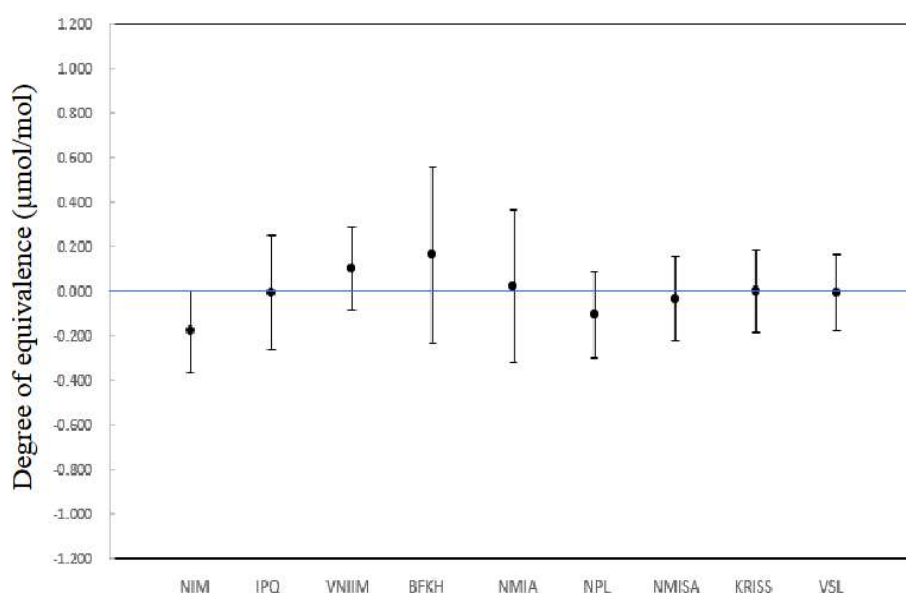


Рисунок 4.13 - Результаты сличений CCQM-K41.2017

В таблице 4.3 приведены комплексы многофункциональных установок, входящие в ГПЭ, которые используются в тех или иных сличениях. Представленные данные подтверждают, что

каждый комплекс ГПЭ применялся в рамках участия в международных сличениях и, таким образом, результаты сличений подтверждают достоверность МХ как комплексов, так и ГПЭ в целом.

Таблица 4.3 – Перечень используемых комплексов многофункциональных эталонных установок ГПЭ

Международные сличения (с 2010 г. и до 2025 г.)	Комплексы многофункциональных эталонных установок ГПЭ с установкой, используемой при сличении	
Группа 1: Газовые смеси, содержащие ароматические углеводороды (бензол, метил-, этил- и винилбензол, о-, м- и п- ксилолы)		
ССQM-K10.2018 «ВТЕХ 5 nmol/mol в азоте, 6 компонентов (бензол, толуол, этилбензол, о-, m-, p-ксилолы)», 2018 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хромато-масс- спектрометр с квадрупольным масс- селективным детектором и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двулучие весы в комплексе с дозировочными установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хромато-масс- спектрометр с квадрупольным масс- селективным детектором и др.
	Комплекс № 4 генераторов газовых смесей	Установка, обеспечивающая приготовление динамических ГС
Группа 2: Газовые смеси и чистые газы, содержащие инертные и постоянные газы		
ССQM-K84 «Оксид углерода в воздухе (300 nmol/mol)», 2011 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и метанатором и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двулучие весы в комплексе с дозировочными установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и метанатором
	Комплекс № 4 генераторов газовых смесей	Установка, обеспечивающая приготовление динамических ГС

Продолжение таблицы 4.3

Международные сличения (с 2010 г. и до 2025г.)	Комплексы многофункциональных эталонных установок ГПЭ с установкой, используемой при сличении	
ССQM-K82 «Метан в синтетическом воздухе (2 $\mu\text{mol/mol}$)», 2012 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двулучие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором
	Специализированный комплекс №5	Установки генерирования горючих и взрывоопасных компонентов в ГС
COOMET.QM-S2 «Метан в синтетическом воздухе (100 $\mu\text{mol/mol}$)», 2012 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, газовый хроматограф с детектором теплопроводности и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двулучие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Многоканальный недисперсионный ИК анализатор
	Специализированный комплекс №5	Установки генерирования горючих и взрывоопасных компонентов в ГС
ССQM-K101 «Кислород в азоте на уровне 10 $\mu\text{mol/mol}$ », 2013 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с детектором теплопроводности и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двулучие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый анализатор кислорода с кулонометрическим датчиком
COOMET.QM-S3 «СО в синтетическом воздухе (3 $\mu\text{mol/mol}$)», 2013 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и метанатором, газовый хроматограф с детектором теплопроводности и др.

Продолжение таблицы 4.3

Международные сличения (с 2010 г. и до 2025 г.)	Комплексы многофункциональных эталонных установок ГПЭ с установкой, используемой при сличении	
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Многоканальный недисперсионный ИК анализатор
COOMET.QM-S5 «Автомобильные газы», 2013 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовые хроматографы с пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Многоканальный недисперсионный ИК анализатор
CCQM-K113 «Благородные газы», 2014 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с детектором теплопроводности и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с детектором теплопроводности
CCQM-K116 «10 $\mu\text{mol/mol}$ воды в азоте», 2015 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с гелиево-ионизационным детектором и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Высокоточный конденсационный гигрометр

Продолжение таблицы 4.3

Международные сличения (с 2010 г. и до 2025 г.)	Комплексы многофункциональных эталонных установок ГПЭ с установкой, используемой при сличении	
	Комплекс № 4 генераторов газовых смесей	Генератор влажного газа
COOMET.QM-S3.2015 «СО в азоте (5 $\mu\text{mol/mol}$)», 2016 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и метанатором, газовый хроматограф с гелиево- ионизационным детектором и др.
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Анализатор с датчиком спектроскопии затухания излучения в резонаторе
	Комплекс № 4 генераторов газовых смесей	Установка, обеспечивающая приготовление динамических ГС
CCQM-K120 «СО ₂ в воздухе на атмосферном уровне», 2016 г. COOMET.QM-K120 «СО ₂ в воздухе на атмосферном уровне», 2019 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, газовый хроматограф с детектором теплопроводности и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двулучие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Анализатор с датчиком спектроскопии затухания излучения в резонаторе
	Комплекс № 4 генераторов газовых смесей	Установка, обеспечивающая приготовление динамических ГС
CCQM-K3.2019 «Автомобильные газы», 2020 г. COOMET.QM-K3.2019 «Автомобильные выхлопные газы», 2023 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с детектором теплопроводности и пламенно-ионизационным и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двулучие весы в комплексе с дозирующими установками

Продолжение таблицы 4.3

Международные сличения (с 2010 г. и до 2025 г.)	Комплексы многофункциональных эталонных установок ГПЭ с установкой, используемой при сличении	
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с детектором теплопроводности и пламенно-ионизационным
ССQM-K82.2023 «Метан в воздухе на атмосферном уровне», 2023 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовые хроматографы с гелиево-ионизационным, пламенно-ионизационным детекторами и др.
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором
	Комплекс № 4 генераторов газовых смесей	Установка, обеспечивающая приготовление динамических ГС
	Специализированный комплекс №5	Установки генерирования горючих и взрывоопасных компонентов в ГС
EURAMET 1220 «Анализ примесей в водороде», 2014 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и метанатором и др.
		УФ абсорбционный спектрофотометр
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и метанатором
ССQM-K164 «Чистота водорода», 2021 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с детектором теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором с метанатором, газовый хроматограф с фото-ионизационным детектором и др.

Продолжение таблицы 4.3

Международные сличения (с 2010 г. и до 2025 г.)	Комплексы многофункциональных эталонных установок ГПЭ с установкой, используемой при сличении	
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Уникальные двуплечие весы на специальном фундаменте в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с детектором теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором с метанатором
	Комплекс № 4 генераторов газовых смесей	Установка, обеспечивающая приготовление динамических ГС
Группа 3: Газовые смеси с кислород-, галоген- и азотсодержащими соединениями		
EUROMET.QM-K4.1 «Этанол в азоте», 2010 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с гелиево-ионизационным детектором и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Многоканальный недисперсионный ИК анализатор
COOMET.QM-S1 «Оксид азота в азоте (50 $\mu\text{mol/mol}$)», 2011 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с гелиево-ионизационным детектором и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Хемолюминесцентный газовый анализатор
ССQM-K93 «Этанол в азоте», 2011 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с гелиево-ионизационным детектором и др.

Продолжение таблицы 4.3

Международные сличения (с 2010 г. и до 2025 г.)	Комплексы многофункциональных эталонных установок ГПЭ с установкой, используемой при сличении	
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Цифровой плотномер
BIPM.QM-K1 «Озон на атмосферном уровне», 2014 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с детектором теплопроводности и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Высокоточный спектрофотометр для измерения озона в воздухе
	Специализированный комплекс №5	Установки генерирования молярной доли озона
COOMET.QM-K93 «Этанол в азоте», 2014 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Многоканальный недисперсионный ИК анализатор
CCQM-K137 «NO в азоте, 30-70 $\mu\text{mol/mol}$ », 2017 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с гелиево-ионизационным детектором, ИК-Фурье спектрометр и др.

Продолжение таблицы 4.3

Международные сличения (с 2010 г. и до 2025 г.)	Комплексы многофункциональных эталонных установок ГПЭ с установкой, используемой при сличении	
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс № 4 генераторов газовых смесей	Установка, обеспечивающая приготовление динамических ГС
APMP.QM-S13 «N ₂ O в азоте, 1000 µmol/mol», 2017 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с детектором теплопроводности и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с электронно-захватным детектором
	Комплекс № 4 генераторов газовых смесей	Установка, обеспечивающая приготовление динамических ГС
CCQM-K68.2019 «N ₂ O на атмосферном уровне», 2019 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с электронно-захватным детектором, газовый хромато-масс-спектрометр с квадрупольным масс- селективным детектором и др.
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с электронно-захватным детектором
	Комплекс № 4 генераторов газовых смесей	Установка, обеспечивающая приготовление динамических ГС

Продолжение таблицы 4.3

Международные сличения (с 2010 г. и до 2025 г.)	Комплексы многофункциональных эталонных установок ГПЭ с установкой, используемой при сличении	
Группа 4: Газовые смеси с галогенсодержащими соединениями		
ССQM-K15 «SF ₆ и CF ₄ в азоте» 2003 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с гелиево-ионизационным детектором, ИК-Фурье спектрометр и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	ИК-Фурье спектрометр
Группа 5: Газо-жидкостные смеси, содержащие углеводороды		
ССQM-K119 «Сжиженные углеводородные газы», 2015 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с детектором теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с детектором теплопроводности
COOMET.QM-S4 «Измерение содержания компонентов (C ₃ -C ₅) в смесях сжиженных углеводородов», 2017 г.	Комплекс №1 Хроматографы с набором различных типов детекторов	Газовый хроматограф с детектором теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками

Продолжение таблицы 4.3

Международные сличения (с 2010 г. и до 2025 г.)	Комплексы многофункциональных эталонных установок ГПЭ с установкой, используемой при сличении	
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с детектором пламенно- ионизационным детектором
Группа 6: Газовые смеси с серосодержащими соединениями		
ССQM-K76 «Диоксид серы в азоте (100 $\mu\text{mol/mol}$)», 2010 г. СОOMET.QM-K76 «Диоксид серы в азоте (100 $\mu\text{mol/mol}$)», 2011 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с гелиево-ионизационным детектором, УФ абсорбционный спектрофотометр и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозировочными установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с гелиево-ионизационным детектором
АРМР.QM-K41 «Сероводород в азоте», 2010 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хромато-масс- спектрометр и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозировочными установками
ССQM-K94 «Диметисульфид в азоте 10 $\mu\text{mol/mol}$ », 2012 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозировочными установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором

Продолжение таблицы 4.3

Международные сличения (с 2010 г. и до 2025 г.)	Комплексы многофункциональных эталонных установок ГПЭ с установкой, используемой при сличении	
ССQM-K165 «Диметилсульфид, 5 nmol/mol», 2020 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с фото-ионизационным детектором и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором
	Комплекс № 4 генераторов газовых смесей	Установка, обеспечивающая приготовление динамических ГС
Группа 7: Газовые смеси с заданным изотопным составом углерода и кислорода в CO ₂ воздуха		
ССQM-P239 «Изотопные соотношения ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) в CO ₂ воздуха», 2024 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с детектором электронного захвата и пламенно- ионизационным детектором и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с изотопным масс- спектрометрическим детектором
Группа 8: Газовые смеси, содержащие углеводородные соединения		
ССQM-K77 «Нефтезаводской газ», 2010 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с детектором теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками

Продолжение таблицы 4.3

Международные сличения (с 2010 г. и до 2025 г.)	Комплексы многофункциональных эталонных установок ГПЭ с установкой, используемой при сличении	
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с детектором теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором
ССQM-K111 «Пропан в азоте (1000 $\mu\text{mol/mol}$)», 2014 г. СОOMET.QM-K111 «Пропан в азоте (1000 $\mu\text{mol/mol}$)», 2016 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с гелиево-ионизационным детектором и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Многоканальный недисперсионный ИК анализатор
	Комплекс № 4 генераторов газовых смесей	Установка, обеспечивающая приготовление динамических ГС
ССQM-K112 «Состав биогаза», 2015 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с детектором теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с детектором теплопроводности
ССQM-K118a,b «Природный газ», 2017 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с детектором теплопроводности и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двуплечие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с детектором с пламенно-ионизационным детектором

Продолжение таблицы 4.3

Международные сличения (с 2010 г. и до 2025 г.)	Комплексы многофункциональных эталонных установок ГПЭ с установкой, используемой при сличении	
Группа 9: Газовые смеси, содержащие химически активные вещества		
ССQM-K90 «Формальдегид в азоте (2 μmol/mol)», 2015г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хромато-масс-спектрометр с квадрупольным масс-селективным детектором, высокоэффективный жидкостной хроматограф и др.
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хромато-масс-спектрометр с квадрупольным масс-селективным детектором, высокоэффективный жидкостной хроматограф
	Комплекс № 4 генераторов газовых смесей	Установка, обеспечивающая приготовление динамических ГС с использованием ИМ
ССQM-K117 «Аммиак в азоте», 2017 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хромато-масс-спектрометр с квадрупольным масс-селективным детектором, ИК-Фурье спектрометр, УФ абсорбционный спектрофотометр и др.
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	ИК-Фурье спектрометр
	Комплекс № 4 генераторов газовых смесей	Установка, обеспечивающая приготовление динамических ГС
ССQM-K41.2017 «H ₂ S в азоте, 10 μmol/mol», 2017 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с пламенно-фотометрическим детектором и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двулучие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	Газовый хроматограф с пламенно-фотометрическим детектором

Окончание таблицы 4.3

Международные сличения (с 2010 г. и до 2025 г.)	Комплексы многофункциональных эталонных установок ГПЭ с установкой, используемой при сличении	
ССQM-K74.2017 «NO ₂ в азоте, 10 µmol/mol», 2018 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с гелиево-ионизационным детектором, ИК-Фурье спектрометр и др.
	Комплекс №2 для гравиметрического приготовления газовых смесей	Двулучие весы в комплексе с дозирующими установками
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	ИК-Фурье спектрометр
ССQM-K175 «Хлористый водород в азоте», 2022 г.	Комплекс №1 для определения чистоты в веществе (газе)	Газовый хроматограф с гелиево-ионизационным детектором, ИК-Фурье спектрометр и др.
	Комплекс №3 для проведения верификации и измерения молярной доли исследуемого образца	ИК-Фурье спектрометр
	Комплекс № 4 генераторов газовых смесей	Установка, обеспечивающая приготовление динамических ГС

Полный расчёт бюджета неопределённости проводится в рамках каждого сличения. Пример расчетов приведен в таблице 4.4, в части оценки примесей чистых газов, и таблице 4.5, с учётом всех источников неопределённости, в рамках приведенного сличения. Бюджет неопределённости, характеризующий влияние примесей в исходных газах на содержание диоксида азота в воздухе в целевой смеси с молярной долей NO₂ – 9,871 µmol/mol в баллоне № D272723 (таблица 4.4). Бюджет неопределённости, с учётом всех источников неопределённости для целевой смеси с молярной долей NO₂ – 9,871 µmol/mol в баллоне № D272723, указан в таблице 4.5.

Таким образом, по результатам сличений можно оценить степень эквивалентности нашего ГПЭ ведущим эталонам НМИ мира. В таблице 4.6 представлены степени эквивалентности (D_i, µmol/mol) ВНИИМ (ГПЭ) национальным метрологическим институтам в области газового анализа по результатам ключевых сличений ССQM, EUROMET, APMP. В таблице 4.7 представлена степень эквивалентности НМИ в рамках региональных метрологических организаций KOOMET.

Таблица 4.4 – Вклады примесей в исходных газах на неопределенность содержания диоксида азота в воздухе в целевой смеси с молярной долей NO₂ – 9,871 μmol/mol в баллоне № D272723

Баллон: номер, тип, объем, покрытие	Основной компонент исходного ЧГ			Компоненты-примеси исходного ЧГ			Влияние примесей ЧГ на содержание NO ₂ в целевой ГС		
	Наименование компонента	Молярная доля, μmol/mol	Стандартная неопределенность, μmol/mol	Наименование компонента	Молярная доля, μmol/mol	Стандартная неопределенность, μmol/mol	Коэффициент влияния	Вклад в бюджет, μmol/mol	Суммарный вклад в бюджет, μmol/mol
№ MONO1 моноблок, углеродистая сталь 400 л покрытие: нет	N ₂	999998,67	0,20	Ar	0,916	0,011	4,25·10 ⁻⁶	4,7·10 ⁻⁸	7,1·10 ⁻⁷
				CH ₄	0,0025	0,0014	4,265·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁸	
				CO	0,0025	0,0014	1,25·10 ⁻⁹	2·10 ⁻¹²	
				CO ₂	0,0025	0,0014	5,69·10 ⁻⁶	8,1·10 ⁻⁹	
				H ₂	0,0025	0,0014	9,252·10 ⁻⁶	1,3·10 ⁻⁸	
				H ₂ O	0,40	0,20	3,56·10 ⁻⁶	7,1·10 ⁻⁷	
				O ₂	0,0015	0,0009	1,42·10 ⁻⁶	1,3·10 ⁻⁹	

Окончание таблицы 4.4

Баллон: номер, тип, объем, покрытие	Основной компонент исходного ЧГ			Компоненты-примеси исходного ЧГ			Влияние примесей ЧГ на содержание NO ₂ в целевой ГС		
	Наименование компонента	Молярная доля, μmol/mol	Стандартная неопределенность, μmol/mol	Наименование компонента	Молярная доля, μmol/mol	Стандартная неопределенность, μmol/mol	Коэффициент влияния	Вклад в бюджет, μmol/mol	Суммарный вклад в бюджет, μmol/mol
№ 8595 углеродистая сталь, 10 л покрытие: нет	O ₂	999997,57	0,05	Ar	0,964	0,023	$2,37 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
				CH ₄	0,0494	0,0016	$4,75 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-12}$	
				CO	0,04	0,023	$1,19 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	
				CO ₂	0,0578	0,0032	$3,58 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	
				H ₂	0,0025	0,0014	$8,93 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	
				Kr	0,010	0,006	$1,54 \cdot 10^{-8}$	$9,3 \cdot 10^{-11}$	
				N ₂	1,309	0,034	$1,19 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	
№ 52281 нержавеющая сталь, 1 л покрытие: нет	NO ₂	997100	128	HNO ₃	1700	113	$1,37 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$
				NO	800	53	$6,54 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	
				SO ₂	400	27	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	

Таблица 4.5 – Бюджет неопределённости содержания NO₂ в смеси с молярной долей NO₂ – 9,871 µmol/mol в баллоне № D272723

Источник неопределенности X _i	Значение x _i		Тип оценивания (А или В)	Распределение	Стандартная неопределенность u(x _i)	Коэффициент чувствительности c _i	Вклад в u _i (y) µmol/mol
Чистота N ₂	999998,67 µmol/mol		В	прямоугольное	0,20 µmol/mol	3,5·10 ⁻⁶	7·10 ⁻⁷
Чистота O ₂	999997,57 µmol/mol		В	прямоугольное	0,05 µmol/mol	2,2·10 ⁻⁹	1,2·10 ⁻¹⁰
Чистота NO ₂	997100 µmol/mol		В	прямоугольное	128 µmol/mol	1,28·10 ⁻⁵	1,63·10 ⁻³
Взвешивание при приготовлении первой промежуточной смеси (≈1 %)	NO ₂	7,915 g	А,В	нормальное	0,0020 g	1,240	2,481·10 ⁻³
	N ₂	478,106 g	А,В	нормальное	0,009 g	0,020	1,90·10 ⁻⁴
Взвешивание при приготовлении второй промежуточной смеси (240 µmol/mol)	Первый промежуток	17,111 g	А,В	нормальное	0,0022 g	0,568	1,282·10 ⁻³
	N ₂	663,731 g	А,В	нормальное	0,0121 g	0,014	1,74·10 ⁻⁴
	O ₂	18,487 g	А,В	нормальное	0,0023 g	0,014	3,3·10 ⁻⁵
Взвешивание при приготовлении целевой смеси	Второй промежуток	60,834 g	А,В	нормальное	0,0022 g	0,157	3,53·10 ⁻⁴
	N ₂	1413,545 g	А,В	нормальное	0,024 g	6,77·10 ⁻³	1,67·10 ⁻⁴
Измерение азотной кислоты	0,108 µmol/mol		А	прямоугольное	0,021 µmol/mol	1	0,021

Окончание таблицы 4.5

Источник неопределенности X_i	Значение x_i	Тип оценивания (А или В)	Распределение	Стандартная неопределенность $u(x_i)$	Коэффициент чувствительности c_i	Вклад в $u_i(y)$ $\mu\text{mol/mol}$
Верификация	9,871 $\mu\text{mol/mol}$	А	прямоугольное	0,031 $\mu\text{mol/mol}$	1	0,031
Стабильность	9,871 $\mu\text{mol/mol}$	А	нормальное	0,058 $\mu\text{mol/mol}$	1	0,058
Суммарная стандартная неопределенность, $\mu\text{mol/mol}$						0,069
Расширенная неопределенность $k=2$, $\mu\text{mol/mol}$						0,14

Таблица 4.6 – Степень эквивалентности в сличениях CCQM, EUROMET, APMР

Международные сличения		Национальные метрологические институты					
		VNIIM	NIST	NPL	NIM	KRISS	VSL
CCQM-K76 «Диоксид серы в азоте (100 $\mu\text{mol/mol}$)», 2010 г.	D_i , $\mu\text{mol/mol}$	0,37	0,30	-0,11	-0,67	-0,28	-0,16
	U_i , $\mu\text{mol/mol}$ ($k=2$)	0,72	0,38	0,34	0,59	0,58	0,31
CCQM-K77 «Нефтезаводской газ», 2010 г. (Компоненты: метан, этен, этан, пропен, пропан, 1,3-бутадиен, 1-бутен, изобутен, водород, азот, гелий). Приведены результаты по метану (уровень - 11 cmol/mol)	D_i , cmol/mol	0,0003	-	-0,0006	0,0026	-0,0450	-0,0006
	U_i , cmol/mol ($k=2$)	0,0320	-	0,0195	0,0452	0,0387	0,0204

Продолжение таблицы 4.6

Международные сличения		Национальные метрологические институты					
		VNIIM	NIST	NPL	NIM	KRISS	VSL
CCQM-K84 «Оксид углерода в воздухе (300 nmol/mol)», 2011 г.	D _i , nmol/mol	3	7,1	5,4	3	-0,01	-
	U _i , nmol/mol (k=2)	6	6,5	7,7	5	3,87	-
CCQM-K93 «Этанол в азоте», (120 μmol/mol), 2011 г.	D _i , μmol/mol	0,027	0,092	-0,008	-0,039	-0,287	0,651
	U _i , μmol/mol (k=2)	0,520	0,580	0,132	0,370	0,274	0,410
CCQM-K82 «Метан в синтетическом воздухе (2 μmol/mol)», 2012 г.	D _i , nmol/mol	2,60	-0,04	-1,20	-0,40	-0,50	0,49
		0,00	1,36	-1,50	-0,20	-1,30	0,73
	U _i , nmol/mol (k=2)	2,93	2,19	3,85	2,17	1,70	4,23
		2,88	2,19	4,62	2,44	1,85	5,00
CCQM-K94 «Диметисульфид в азоте (10 μmol/mol)», 2012 г.	D _i , μmol/mol	0,21	-	0,05	-0,20	-0,03	0,15
	U _i , μmol/mol (k=2)	0,17	-	0,19	0,21	0,17	0,18
CCQM-K101 «Кислород в азоте на уровне 10 μmol/mol», 2013 г.	D _i , μmol/mol	0,0059	0,0185	-0,0604	0,0038	-0,0067	0,0560
	U _i , μmol/mol (k=2)	0,079	0,060	0,088	0,060	0,074	0,079

Продолжение таблицы 4.6

Международные сличения		Национальные метрологические институты					
		VNIIM	NIST	NPL	NIM	KRISS	VSL
CCQM-K113 «Благородные газы», 2014 г. Приведены результаты по аргону (уровень - 20 смол/мол).	D _i , μmol/mol	0,018	0,149	-	0,006	-0,0017	-
	U _i , μmol/mol (k=2)	0,033	0,019	-	0,033	0,0244	-
CCQM-K111 «Пропан в азоте (1000 μmol/mol)», 2014 г.	D _i , μmol/mol	0,9	1,8	-1,1	-1,3	0,2	0,0
	U _i , μmol/mol (k=2)	1,7	1,8	1,3	1,3	1,3	1,1
CCQM-K116 «10 μmol/mol воды в азоте», 2015 г.	D _i , μmol/mol	0,25	-	-0,02	0,32	-0,06	-0,11
	U _i , μmol/mol (k=2)	0,41	-	0,20	0,36	0,20	0,30
CCQM-K119 «Сжиженные углеводородные газы», 2015 г. Уровень содержания компонентов: Этан 2 смол/мол Пропан 71 смол/мол Пропен 9 смол/мол Изобутан 4 смол/мол н-Бутан 10 смол/мол Бутен-1 3 смол/мол Изопентан 1 смол/мол	D _i , μmol/mol	Этан: -0,0275 Пропан: -0,0059 Пропен: -0,0235 Изобутан: -0,0096 Н-бутан: -0,0523 Бутен-1: -0,0209 Изопентан: -0,0159	-	Этан: 0,0252 Пропан: 0,0205 Пропен: -0,0011 Изобутан: -0,0047 Н-бутан: -0,0108 Бутен-1: -0,0045 Изо-пентан: -0,0020	-	Этан: -0,0361 Пропан: 0,1132 Пропен: -0,0492 Изобутан: -0,0064 Н-бутан: -0,0100 Бутен-1: -0,0050 Изопентан: 0,0109	Этан: -0,0157 Пропан: 0,3438 Пропен: 0,0740 Изобутан: 0,0406 Н-бутан-1: 0,0369 Бутен: 0,0027 Изопентан: 0,0063

Продолжение таблицы 4.6

Международные сличения		Национальные метрологические институты					
		VNIIM	NIST	NPL	NIM	KRISS	VSL
	U _i , μmol/mol (k=2)	Этан: 0,031 Пропан: 0,638 Пропен: 0,079 Изобутан: 0,031 Н-бутан: 0,083 Бутен-1: 0,026 Изопентан: 0,012	-	Этан: 0,042 Пропан: 0,749 Пропен: 0,091 Изобутан: 0,044 Н-бутан: 0,113 Бутен-1: 0,038 Изопентан: 0,016	-	Этан: 0,046 Пропан: 0,827 Пропен: 0,101 Изобутан: 0,047 Н-бутан: 0,127 Бутен-1: 0,036 Изопентан: 0,019	Этан: 0,027 Пропан: 1,400 Пропен: 0,172 Изобутан: 0,082 Н-бутан: 0,245 Бутен-1: 0,082 Изопентан: 0,028
CCQM-K112 «Состав биогаза», 2015 г. Уровень содержания компонентов: Метан 45 смol/mol Диоксид углерода 40 смol/mol Азот 16 смol/mol Водород 0,8 смol/mol Кислород 0,5 смol/mol Этан 0,06 смol/mol Пропан 0,010 смol/mol	D _i , смol/mol	Метан 0,00 CO ₂ -0,02 N ₂ -0,02 H ₂ -0,001 O ₂ 0,000 Этан -1,4 Пропан -0,9	-	Метан 0,03 CO ₂ 0,01 N ₂ 0,02 H ₂ 0,004 O ₂ 0,002 Этан -0,6 Пропан -0,2	-	-	Метан -0,03 CO ₂ -0,01 N ₂ 0,00 H ₂ -0,001 O ₂ 0,003 Этан 1,1 Пропан 1,3

Продолжение таблицы 4.6

Международные сличения		Национальные метрологические институты					
		VNIIM	NIST	NPL	NIM	KRISS	VSL
	U _i , cmol/mol (<i>k</i> =2)	Метан 0,05 CO ₂ 0,06 N ₂ 0,03 H ₂ 0,004 O ₂ 0,002 Этан 1,9 Пропан 1,0	-	Метан 0,05 CO ₂ 0,04 N ₂ 0,04 H ₂ 0,004 O ₂ 0,002 Этан 2,5 Пропан 0,9	-	-	Метан 0,04 CO ₂ 0,04 N ₂ 0,02 H ₂ 0,003 O ₂ 0,003 Этан 1,6 Пропан 0,8
CCQM-K90 «Формальдегид в азоте (2 μmol/mol)», 2015 г.	D _i , μmol/mol	0,096	-	0,064	-0,046	0,007	-0,071
	U _i , μmol/mol (<i>k</i> =2)	0,061	-	0,053	0,041	0,026	0,071
CCQM-K120 «CO ₂ в воздухе на атмосферном уровне», 380 μmol/mol, 2016 г.	D _i , μmol/mol	0,018	-1,044	0,001	-0,023	0,072	-0,037
	U _i , μmol/mol (<i>k</i> =2)	0,138	0,400	0,207	0,226	0,228	0,298
CCQM-K137 «NO в азоте, 30-70 μmol/mol», 2017 г. Приведены результаты для уровня 30 μmol/mol	D _i , μmol/mol	0,09	0,06	-0,09	0,03	0,08	-
	U _i , μmol/mol, (<i>k</i> =2)	0,10	0,23	0,15	0,18	0,27	-

Продолжение таблицы 4.6

Международные сличения		Национальные метрологические институты					
		VNIIM	NIST	NPL	NIM	KRISS	VSL
CCQM-K118a,b «Природный газ», 2017 г.	D _i , cmol/mol	CO ₂		CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂
Уровень содержания компонентов:		-0,0145		-0,0022	-0,0058	-0,0187	0,0003
Диоксид углерода 4 cmol/mol		Этан		Этан	Этан	Этан	Этан
Этан 0,75 cmol/mol		-0,0017		0,0007	-0,0002	-0,0042	-0,0006
Азот 12 cmol/mol		N ₂		N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
Водород 3 cmol/mol		-0,044		-0,013	-0,019	-0,073	-0,004
Метан 78,85 cmol/mol		H ₂		H ₂	H ₂	H ₂	H ₂
Изобутан 0,2 cmol/mol		-0,0087		-0,0016	0,0007	-0,0191	-0,0011
Изопентан 0,05 cmol/mol		Метан		Метан	Метан	Метан	Метан
н-Бутан 0,2 cmol/mol		0,04		0,01	0,01	0,11	-0,15
нео-Пентан 0,05 cmol/mol		Изобутан		Изобутан	Изобутан	Изобутан	Изобутан
н-Гексан 0,05 cmol/mol		-0,00048		-0,00006	0,00008	-0,00089	-0,00004
Пропан 0,3 cmol/mol		Изопентан	-	Изопентан	Изопентан	Изопентан	Изопентан
Гелий 0,5 cmol/mol		0,00003		-0,00002	-0,00001	-0,00049	-0,00005
н-Пентан 0,05 cmol/mol		Н-бутан		Н-бутан	Н-бутан	Н-бутан	Н-бутан
		-0,0006		0,0000	-0,0002	-0,0014	0,0003
		Нео-пентан		Нео-пентан	Нео-пентан	Нео-пентан	Нео-пентан
		-0,00006		-0,00005	-0,00002	-0,00021	0,00005
		Н-гексан		Н-гексан	Н-гексан	Н-гексан	Н-гексан
		0,00009		0,00013	0,00000	-0,00050	-0,00014
		Пропан		Пропан	Пропан	Пропан	Пропан
		-0,0007		0,0000	-0,0002	-0,0018	0,0001
		He		He	He	He	He
		-0,00174		0,00103	-0,00072	-0,00395	0,00062
		Н-пентан		Н-пентан	Н-пентан	Н-пентан	Н-пентан
		-0,0001		0,0000	-0,0001	-0,0006	0,0001

Продолжение таблицы 4.6

Международные сличения		Национальные метрологические институты					
		VNIIM	NIST	NPL	NIM	KRISS	VSL
	U _i , cmol/mol (k=2)	CO ₂ 0,0140 Этан 0,0046 N ₂ 0,040 H ₂ 0,0190 Метан 0,08 Изобутан 0,00154 Изопентан 0,00058 Н-бутан 0,0017 Нео-пентан 0,00039 Н-гексан 0,00067 Пропан 0,0019 He 0,00304 Н-пентан 0,0005	-	CO ₂ 0,0092 Этан 0,0025 N ₂ 0,032 H ₂ 0,0204 Метан 0,07 Изобутан 0,00079 Изопентан 0,00035 Н-бутан 0,0009 Нео-пентан 0,00035 Н-гексан 0,00036 Пропан 0,0010 He 0,00305 Н-пентан 0,0003	CO ₂ 0,0123 Этан 0,0028 N ₂ 0,037 H ₂ 0,0158 Метан 0,07 Изобутан 0,00062 Изопентан 0,00035 Н-бутан 0,0007 Нео-пентан 0,00029 Н-гексан 0,00033 Пропан 0,0012 He 0,00222 Н-пентан 0,0003	CO ₂ 0,0117 Этан 0,0033 N ₂ 0,036 H ₂ 0,0151 Метан 0,10 Изобутан 0,00070 Изопентан 0,00150 Н-бутан 0,0008 Нео-пентан 0,00101 Н-гексан 0,00103 Пропан 0,0013 He 0,00228 Н-пентан 0,0013	CO ₂ 0,0092 Этан 0,0025 N ₂ 0,029 H ₂ 0,0145 Метан 0,10 Изобутан 0,00042 Изопентан 0,00032 Н-бутан 0,0006 Нео-пентан 0,00026 Н-гексан 0,00032 Пропан 0,0013 He 0,00200 Н-пентан 0,0003

Продолжение таблицы 4.6

Международные сличения		Национальные метрологические институты					
		VNIIM	NIST	NPL	NIM	KRISS	VSL
CCQM-K117 «Аммиак в азоте», 14 $\mu\text{mol/mol}$, 2017 г.	D_i , $\mu\text{mol/mol}$	0,586	-0,103	0,018	0,238	0,056	-0,030
	U_i , $\mu\text{mol/mol}$ ($k=2$)	0,251	0,204	0,402	0,223	0,146	0,127
CCQM-K10.2018 «BTEX 5 nmol/mol в азоте, 6 компонентов (бензол, толуол, этилбензол, о-, м-, п-ксилолы)», 2018 г.	D_i , nmol/mol	Бензол: 0,15 Толуол: 0,31 о-ксилол: 0,69	Бензол: 0,00 Толуол: -0,04 о-ксилол: 0,00	Бензол: -0,13 Толуол: -0,13 о-ксилол: -0,35	-	Бензол: 0,02 Толуол: -0,08 о-ксилол: 0,00	Бензол: -0,07 Толуол: 0,10 о-ксилол: 0,30
	U_i , nmol/mol ($k=2$)	Бензол: 0,15 Толуол: 0,24 о-ксилол: 0,23	Бензол: 0,07 Толуол: 0,10 о-ксилол: 0,13	Бензол: 0,08 Толуол: 0,13 о-ксилол: 0,10	-	Бензол: 0,25 Толуол: 0,39 о-ксилол: 0,36	Бензол: 0,22 Толуол: 0,49 о-ксилол: 0,52
CCQM-K74.2017 «NO ₂ в азоте, 10 $\mu\text{mol/mol}$ », 2018 г.	D_i , $\mu\text{mol/mol}$	0,255	-	-	0,023	0,689	0,125
	U_i , $\mu\text{mol/mol}$ ($k=2$)	0,262	-	-	0,133	0,309	0,199

Продолжение таблицы 4.6

Международные сличения		Национальные метрологические институты					
		VNIIM	NIST	NPL	NIM	KRISS	VSL
CCQM-K68.2019 «N ₂ O на атмосферном уровне», 320-340 nmol/mol, 2019 г.	D _i , nmol/mol	-0,20	0,43	0,50	-0,13	-0,26	0,30
		-0,30	0,48	0,50	0,05	-0,57	0,40
	U _i , nmol/mol (k=2)	3,21	0,72	1,18	0,57	0,75	1,56
		3,01	0,73	1,12	0,64	0,85	1,52
CCQM-K3.2019 «Автомобильные газы», 2020 г. Уровень содержания компонент: Диоксид углерода 2 cmol/mol Оксид углерода 1 cmol/mol Пропан 0,02 cmol/mol Кислород 3 cmol/mol	D _i , cmol/mol	CO ₂	CO ₂	CO ₂	-	CO ₂	CO ₂
		-0,0006	-0,0017	0,0026		-0,0005	0,0015
		CO	CO	CO		CO	CO
		-0,0007	-0,0003	0,0007		0,0006	-0,0007
		Пропан	Пропан	Пропан		Пропан	Пропан
		0,000009	0,000008	-0,000016		0,000002	-0,000017
		O ₂	O ₂	O ₂		O ₂	O ₂
	U _i , cmol/mol (k=2)	-0,0045	-0,0050	-0,0001	-	0,0038	0,0014
		CO ₂	CO ₂	CO ₂		CO ₂	CO ₂
		0,0025	0,0040	0,0035		0,0050	0,0025
		CO	CO	CO		CO	CO
		0,0018	0,0041	0,0020		0,0033	0,0015
		Пропан	Пропан	Пропан		Пропан	Пропан
		0,000042	0,000033	0,000026		0,000043	0,000027
		O ₂	O ₂	O ₂		O ₂	O ₂
		0,0037	0,0052	0,0048		0,0102	0,0030

Окончание таблицы 4.6

Международные сличения		Национальные метрологические институты					
		VNIIM	NIST	NPL	NIM	KRISS	VSL
CCQM-K165 «Диметилсульфид, 5 nmol/mol», 2020 г.	D _i , μmol/mol	0,02	-	0,17	0,01	-0,01	-
	U _i , μmol/mol (<i>k</i> =2)	0,25	-	0,16	0,17	0,11	-
APMP.QM-K41 «Сероводород в азоте», 10 μmol/mol, 2010 г.	D _i , μmol/mol	-0,06	0,01	-0,04	0,47	0,00	-0,01
	U _i , μmol/mol (<i>k</i> =2)	0,21	0,08	0,18	0,51	0,17	0,09
APMP.QM-S13 «N ₂ O в азоте, 1000 μmol/mol», 2017 г.	D _i , μmol/mol	-2,8	-	-	-0,06	-0,67	-
	U _i , μmol/mol (<i>k</i> =2)	1,9	-	-	1,6	1,5	-
BIPM.QM-K1 «Озон на атмосферном уровне», 80 nmol/mol и 420 nmol/mol, 2014 г.	D _i , nmol/mol	0,04	0,21	-0,15	-0,22	0,01	-0,20
		0,33	0,77	0,49-	-0,95	-0,92	0,15
	U _i , nmol/mol (<i>k</i> =2)	0,85	1,18	1,20	1,19	1,11	1,10
		3,56	4,46	3,63	4,45	4,51	3,34

Таблица 4.7 – Степень эквивалентности в сличениях COOMET

Международные сличения		Национальные метрологические институты			
		ВНИИМ	БелГИМ (Беларусь)	КазСтандарт (Казахстан)	УкрМетрТестСтандарт (Украина)
COOMET.QM-K111 «Пропан в азоте (1000 μmol/mol)», 2016 г.	D _i , μmol/mol	0,9	- 3,7	0,6	- 0,8
	U _i , μmol/mol, (<i>k</i> =2)	1,7	2,5	14,5	1,2
COOMET.QM-K76 «Диоксид серы в азоте (100 μmol/mol)», 2011 г.	D _i , μmol/mol	0,10	- 0,60	-	- 0,34
	U _i , μmol/mol, (<i>k</i> =2)	0,25	1,10	-	1,00

Окончание таблицы 4.7

Международные сличения		Национальные метрологические институты			
		ВНИИМ	БелГИМ (Беларусь)	КазСтандарт (Казахстан)	УкрМетрТестСтандарт (Украина)
COOMET.QM-K93 «Этанол в азоте», 120 µmol/mol, 2014 г.	D _i , µmol/mol	0,08	-	-	0,630
	U _i , µmol/mol, (k=2)	0,35	-	-	0,850
COOMET.QM-K120 «CO ₂ в воздухе на атмосферном уровне», 2019 г. 480 и 800 µmol/mol	D _i , µmol/mol	0,035	0,20	0,02	1,91
		0,033	-0,54	0,02	2,19
	U _i , µmol/mol, (k=2)	0,175	0,70	2,43	0,97
		0,253	1,35	4,05	1,44
COOMET.QM-S5 «Автомобильные газы», 2013 г. Уровень содержания компонентов, смол/mol: Оксид углерода 3,0 Диоксид углерода 13,5 Пропан 0,2	D _i , mol/mol	CO - 0,0005	CO - 0,0075	CO 0,027	CO 0,0012
		CO ₂ 0,0069	CO ₂ - 0,024	CO ₂ - 0,042	CO ₂ - 0,010
		Пропан - 0,000023	Пропан - 0,00053	Пропан - 0,0006	Пропан - 0,00016
	U _i , mol/mol, (k=2)	CO 0,0036	CO 0,0065	CO 0,042	CO 0,0056
		CO ₂ 0,0092	CO ₂ 0,020	CO ₂ 0,194	CO ₂ 0,020
		Пропан 0,000165	Пропан 0,00060	Пропан 0,0031	Пропан 0,00024

Сопоставимость МХ ГПЭ МХ других НМИ представлена в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Сопоставимость сравнительных характеристик ГПЭ нового поколения национальным эталонам мира

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

По результатам участия в международных сличениях количеством 46 штук за период с 2010 по 2025 год опубликовано около 300 позиций СМС, подтверждающих достоверность воспроизведения и передачи единиц содержания компонентов ГПЭ. Общее количество позиций СМС на сегодня – 371 позиция, что является 1-м местом в мире.

Выводы по Главе 4

Таким образом, результаты международных сличений подтвердили сопоставимость метрологических характеристик ГПЭ нового поколения национальным эталонам НМИ.

Как результат участия ГПЭ ВНИИМ в сличениях, на сегодня общее количество СМС в области газового анализа составляет 371 позицию, из которых около 300 позиций появились в период с 2010 до 2025 гг. На начало 2025 г. Российская Федерация по количеству СМС в области газового анализа занимает 1-м местом в мире [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные выводы и результаты работы.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коллеров Д.К. Метрологические основы аналитических измерений // 50 лет метрической реформы в СССР. Труды метрологических институтов СССР (выпуск 123 (183). – М.-Л.: Издательство стандартов, 1972. – с. 200.
2. Гинак Е.Б., Окрепилов М.В. «Научная школа «Физико-химические измерения» в материалах экспозиции и фондах Метрологического музея» // Материалы Международной научной онлайн-конференции «История химии и химического образования: междисциплинарные отражения». Москва, 25-27 ноября, 2021 г. – М.: Издательство «Перо», 2021. – с.24.
3. Конопелько Л.А. Разработка и исследование системы метрологического обеспечения газоаналитических приборов : специальность ВАК РФ 05.11.15 «Метрология и метрологическое обеспечение» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Конопелько Леонид Алексеевич; Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – Санкт-Петербург, 1997. – 371 с. + Прил. (252с.).
4. Горелик Д.О. Метрологическое обеспечение газоаналитических измерений: Обз.инф. Серия: Метрологическое обеспечение измерений. – М.: ВНИИКИ, 1976. – 72 с.
5. Нежиховский Г.Р. Метрологическое обеспечение производства стандартных образцов состава газовых смесей: Дис. канд. техн. наук. ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. СПб.: ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», 1999. – 135 с.
6. Конопелько Л.А. Перспективные методы метрологического обеспечения приборов контроля загрязнения атмосферы в условиях эксплуатации // Исследования в области аэроаналитических измерений: Труды НПО «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева». – Л.: НПО «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», 1979. – Вып.241(301).
7. Горелик Д.О., Конопелько Л.А. Мониторинг загрязнения атмосферы и источников выбросов. Аэроаналитические измерения. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 432 с.
8. Горелик Д.О., Конопелько Л.А., Панков Э.Д. Экологический мониторинг. Оптико-электронные приборы и системы. Т.2. СПб.: «Крисмас+», 1998. – 592 с.
9. Горелик Д.О. Разработка и исследование универсальной оптико-акустической аппаратуры контроля состава газовых и жидких сред: Дис. канд. техн. наук. ВНИИМ им.Д.И.Менделеева. – Л., 1977. – 172 с.
10. Анистратов О.В., Колобова А.В., Нежиховский Г.Р. Система менеджмента качества как перспективный путь повышения доверия к стандартным образцам // Тезисы

докладов Всероссийской конференции с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», Екатеринбург, Россия, 15 – 19 мая 2006. –118 с.

11. Российская Федерация. Законы. Об обеспечении единства измерений : текст с изменениями и дополнениями на июнь 2025 г. : Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: / [принят Государственной Думой 11 июня 2008 года : Одобрен Советом Федерации 18 июня 2008 года] // [Электронный ресурс]. Официальное интернет-представительство президента России. – URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/27684> (дата обращения 24.06.2025).

12. Колобова А.В. Исследование и разработка методов метрологического контроля промышленно выпускаемых стандартных образцов состава газовых смесей : специальность ВАК РФ 05.11.15 «Метрология и метрологическое обеспечение» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Колобова Анна Викторовна ; Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – Санкт-Петербург, 2008. – 124 с.

13. Колобова А.В. Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019 // Повышение качества серийно выпускаемых стандартных образцов состава газовых смесей // Современная метрология физико-химических измерений / Под ред. А.Н. Пронина. – Москва: ООО "Издательство ТРИУМФ", 2022. – С. 64-99.

14. Колобова, А.В. Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019 / А.В. Колобова, Л.А. Конопелько, О.Г. Попов // Эталоны. Стандартные образцы. - 2020. - Т. 16. - N 3. - С. 23-35. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-3-23-35>

15. Свидетельство о регистрации программы GASGRAVI. Колобова А.В., Селюков Д.Н. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2024684605, 18.10.2024. Заявка от 07.10.2024.

16. Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) №2315 от 31.12.2020 Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах (ФГУП "ВНИИМ им. Д.И.Менделеева") / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии : официальный сайт. – URL: <https://www.rst.gov.ru/portal/gost/home/activity/documents/orders#/order/217676> (дата обращения: 28.03.2025).

17. Единый каталог продукции 2025. Стандартные образцы утвержденных типов. // [Электронный ресурс]. ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» : официальный сайт. 2025. – URL : <https://www.vniim.ru/files/catalog-so2025.pdf> (дата обращения: 24.06.2025)

18. ГОСТ Р 8.920-2016 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава газовых смесей на основе оксида азота, диоксида азота, сероводорода, диоксида серы, аммиака. Методика определения метрологических характеристик : утверждён и введён в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 1 сентября 2016 г. N 1009-ст: введён впервые : дата введения 2017-02-01. / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М. Стандартинформ, 2019. – 16с.

19. ГОСТ Р 8.921-2016. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава природного газа магистрального и имитаторов природного газа. Методика определения метрологических характеристик : утверждён и введён в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 1 сентября 2016г. N 1010-ст : введён впервые : дата введения 2017-02-01. / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М. Стандартинформ, 2019. – 20с.

20. ГОСТ Р 8.925-2016. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава газовых смесей на основе водорода, азота, кислорода, оксида углерода, диоксида углерода, метана, пропана, гексана. Методика определения метрологических характеристик : утверждён и введён в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 1 сентября 2016г. N 1015-ст : введён впервые : дата введения 2017-01-07. / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М. Стандартинформ, 2016. – 15с.

21. ГОСТ Р 8.926-2016. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава газовых смесей на основе фреонов. Методика определения метрологических характеристик : утверждён и введён в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 1 сентября 2016г. N 1016-ст : введён впервые : дата введения 2017-01-07. / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М. Стандартинформ, 2019. – 15с.

22. ГОСТ Р 8.776-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования : утверждён и введён в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 декабря 2011 г. N 1121-ст : введён впервые : дата введения 2013-03-01. / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М. Стандартинформ, 2013. – 20с.

23. ГОСТ Р 8.974-2019. Государственная система обеспечения единства измерений. Газовый анализ. Пересчет данных состава газовых смесей : утверждён и введён в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30 октября 2019г. N 1062-ст : введён впервые : дата введения 2020-09-01. / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М. Стандартинформ, 2019. – 11с.

24. МИ 3690-2025. Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Вторичные эталоны – многофункциональные эталонные установки, обеспечивающие выпуск стандартных образцов состава газовых смесей 0-го разряда. Типовые требования к составу : [зарегистрирована ФБУ «НИЦ ПМ - РОСТЕСТ» 21.04.2025]. – СПб.: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2025. – 27 с.

25. МИ 3691-2025. Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава газовых смесей, выпускаемые предприятиями-изготовителями. Методика контроля сопоставимости : [зарегистрирована ФБУ «НИЦ ПМ - РОСТЕСТ» 21.04.2025]. – СПб.: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2025. — 16 с.

26. МИ 3692-2025. Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Рабочие эталоны, обеспечивающие выпуск стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением. Поэлементный метод аттестации : [зарегистрирована ФБУ «НИЦ ПМ - РОСТЕСТ» 19.05.2025]. – СПб.:ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2025. – 8 с.

27. МИ 3693-2025. Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Рабочие эталоны, обеспечивающие выпуск стандартных образцов состава газовых смесей. метод аттестации с применением цифровой спектральной модели эталонов сравнения : [зарегистрирована ФБУ «НИЦ ПМ - РОСТЕСТ» 19.05.2025]. – СПб.: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2025. – 10 с.

28. Патент на изобретение № RU2836316C1 Российская Федерация, МПК G01N1/28. Способ получения калибровочной газовой смеси с заданным отношением стабильных изотопов углерода и кислорода : № 2023130710/04(068242) : заявл. 21.11.2023 : опубл. 12.03.2025

/Чубченко Я.К., Колобова А.В. // электронный ресурс. – URL: <https://patenton.ru/patent/RU2836316C1?ysclid=mcsycoeuej358995909> (дата обращения 24.06.2025)

29. ГОСТ 8.417-2024. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Единицы величин : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 30.05.2024 N 684-ст: ГОСТ 8.417-2002 : дата введения 30.09.2024. – М.: ФГБУ "РСТ", 2025. – 26 с. – Текст: непосредственный.

30. Коллеров Д.К. Метрологические основы физико-химических измерений. – М.: Издательство стандартов, 1967. – 335 с.

31. База данных калибровочных и измерительных возможностей Международного Бюро Мер и Весов / [Электронный ресурс]. ВІРМ. официальный сайт – URL: <https://www.bipm.org/kcdb/cmc/statistics/public> (дата обращения 24.06.2025)

32. Колобова, А.В. Развитие эталонной базы и средств метрологического обеспечения газоаналитических измерений в Российской Федерации // Измерительная техника. - 2022. - N 7. - С. 36-42. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-7-36-42>

33. Колобова А.В., Конопелько Л.А., Селюков Д.Н., Фридман А.Э. Пути повышения точности аттестации гравиметрических эталонных газовых смесей Ways of Increasing Accuracy of Certification of Gravimetric Standard Gas Mixtures. – М.: Измерительная техника, 2007. – № 2. – С. 33 – 36.

34. Нежиховский Г.Р., Дятлев А.Б. О новой терминологии в метрологии. – М.: Законодательная и прикладная метрология, 2007. – №5 – С. 15-20.

35. ГОСТ 8.381-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Эталоны. Способы выражения точности : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 30.11.2010 N 769-ст : введен взамен ГОСТ 8.381-80 : дата введения 2012-01-01. / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева") Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии. – М.: Стандартинформ, 2006. – III, 19 с. – Текст: непосредственный.

36. CCQM Gas Analysis Working Group. Strategy for Rolling Programme Development (2025 to 2030 and beyond). [Электронный ресурс] / BIPM. 2023. – 37 pp. – URL: <https://www.bipm.org/documents/20126/2071059/CCQM-GAWG%20Strategy%20document%202021-2030.pdf/868de3d5-f89e-3eaf-a3da-b0bb7b9c985f>

37. ISO 3929:2003. Road vehicles – Measurement methods for exhaust gas emissions during inspection or maintenance. [Электронный ресурс]. /ISO/ – 2003. – URL: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:3929:ed-3:v1:en>

38. Конопелько Л.А. Контроль промышленных выбросов автоматическими измерительными системами / Конопелько Л.А., Попов О.Г., Кустиков Ю.А., Колобова А.В., Мальгинов А.В., Пинчук О.А., Маневич Д.П., Шевченко В.В.; под ред. Л.А. Конопелько, О.Г. Попова.— Москва: Изд-во Триумф, 2021. 288 с.
39. Конопелько Л.А. Аналитический контроль промышленных выбросов / Конопелько Л.А., Попов О.Г., Кустиков Ю.А., Колобова А.В., Мальгинов А.В., Маневич М.Д., Пинчук О.А., Пронин А.Н., Шевченко В.В.; под ред. Л.А. Конопелько, О.Г. Попова. – Москва: Изд-во Триумф, 2023. – 438 с.
40. Голубев Э.А., Исаев Л.К. Измерения. Контроль. Качество. ГОСТ Р 5725. Основные положения. Вопросы освоения и внедрения / М.:Стандартинформ, 2005. – 136с.
41. Соколов Б.К. Газы особой чистоты. – М.: Знание, 1981. – 64 с. (Новое в жизни, науке, технике. Сер. «Химия»; №1).
42. О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения (с изменениями на 26 декабря 2024 года) (редакция, действующая с 1 марта 2025 года): Федеральный закон от 30.03.1999 N 52-ФЗ. // М.: Российская газета, 1999. – N 64-65 / Собрание законодательства Российской Федерации, 1999. – N 14. – ст.1650.
43. Стратегическое планирование в Российской Федерации [Электронный ресурс] / Правительство России. 2025. Режим доступа: <http://government.ru/rugovclassifier/section/2176/>)
44. Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов. 2-я редакция //В.В.Коссов, В.Н.Лившиц, А.Г.Шахназаров и др. М.: Экономика, 2000. – 414 с.
45. Международные и региональные организации по стандартизации и качеству продукции: Справочник / Сост. Л.И. Москалева. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 216 с.
46. Колобова А.В., Конопелько Л.А., Кустиков Ю.А. Метрологическое обеспечение технических регламентов // Мир измерений. – М.: РИА «Стандарты и качество», 2006. – №10. – С. 7-10.
47. Рябов В.П. Аналитика. Вопросы метрологии газоаналитических измерений. – М.: РИЦ «Татьянин день», 1995. – 141 с.
48. Российская Федерация. Указы. О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года и на перспективу до 2036 года : Указ Президента Российской Федерации от 07.05.2024 г. № 309 // [Электронный ресурс]. Официальное интернет-представительство президента России. – URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/50542> (дата обращения 24.06.2025).
49. Российская Федерация. Указы. Об утверждении приоритетных направлениях научно-технологического развития и перечня важнейших наукоемких технологий : Указ

Президента Российской Федерации от 18.06.2024 г. № 529 // [Электронный ресурс]. Официальное интернет-представительство президента России. – URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/50755> (дата обращения 24.06.2025).

50. Российская Федерация. Указы. О стратегии научно-технологического развития Российской Федерации : Указ Президента Российской Федерации от 28.02.2024 г. № 145 // [Электронный ресурс]. Официальное интернет-представительство президента России – URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/50358> (дата обращения 24.06.2025).

51. CIPM MRA. Mutual recognition of national measurement standards and of calibration and measurement certificates issued by national metrology institutes. International Committee of Weights and Measures. [Электронный ресурс] /BIPM/ Paris, 14 October 1999. – 48 pp. – URL: <https://www.bipm.org/en/cipm-mra/cipm-mra-documents>

52. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы : руководящий документ: издание официальное : утвержден и введен в действие Госкомгидрометом СССР от 01.06.1989, Главным государственным санитарным врачом СССР от 16.05.1989 т. : введен впервые : дата введения 1991-07-01 / разработан Государственным комитетом СССР по гидрометеорологии и Министерством здравоохранения СССР. – Официальное издание. – СПб.: Гидрометеиздат, 1991 год. – 531 с. – Текст: непосредственный.

53. ГОСТ Р 8.589–2001. Государственная система обеспечения единства измерений. Контроль загрязнения окружающей природной среды. Метрологическое обеспечение. Основные положения : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие постановлением Госстандарта России от 07.12.2001 N 514-ст : введен взамен ГОСТ 17.0.0.02-79 : дата введения 2002-06-01 / разработан Всероссийским научно-исследовательским институтом метрологии им. Д.И.Менделеева (ВНИИМ им. Д.И.Менделеева) и Всероссийским научно-исследовательским институтом метрологической службы (ВНИИМС) Госстандарта России и научно-исследовательским институтом "Атмосфера" (НИИ Атмосфера) Госкомэкологии России. – Охрана природы. Почвы: Сб. ГОСТов. – М.: Стандартинформ, 2008, – II, 7 с. – Текст: непосредственный.

54. Российская Федерация. Законы. Об охране атмосферного воздуха : текст с изм. и доп. по состоянию на 23 июня 2025 г. : Федеральный закон от 04.05.1999 № 96-ФЗ : / [принят Государственной Думой 2 апреля 1999 года : Одобрен Советом Федерации 22 апреля 1999 года] // [Электронный ресурс]. Официальное интернет-представительство президента России. – URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/13789> (дата обращения 24.06.2025).

55. Экологический мониторинг. Окружающий воздух. [Электронный ресурс] / Комитет по природопользованию, охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности Санкт-Петербурга. 2025. – URL: <https://public.mon.ecopass.adc.spb.ru/air/concentrate>

56. РД 52.04.909-2021. Массовая концентрация оксида углерода в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений с отбором проб воздуха в пробоотборные пакеты : руководящий документ: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росгидромета от 08.04.2021 N 89 : введен впервые : дата введения 2021-07-01 / разработан Федеральным государственным бюджетным учреждением "Главная геофизическая обсерватория им.А.И.Воейкова" (ФГБУ "ГГО"). – Официальное издание. – СПб.: 2021. – III, 26 с. – Текст: непосредственный.

57. Территориальная система мониторинга атмосферного воздуха Санкт-Петербурга / И.А. Серебрицкий, Д.Т. Азёмов, Н.А. Жигунова, Е.С. Бородин // Окружающая среда Санкт-Петербурга. – 2023. – № 4(30). – С. 50-56.

58. Аземов Д.Т. Государственный экологический мониторинг атмосферного воздуха: опыт Санкт-Петербурга в формировании и эксплуатации автоматизированной системы мониторинга атмосферного воздуха // Приоритеты и перспективы эколого-экономического развития: региональный и муниципальный аспекты: материалы Междунар. науч.-практ. конф. / Российская академия естественных наук, Секция межотраслевых эколого-экономических системных исследований ; [гл. ред. А.В. Антонов]. – Москва, 2018. – С. 50-56.

59. Волкодаева М.В. Методы обработки первичных данных о концентрациях загрязняющих веществ, получаемых на автоматических станциях мониторинга атмосферного воздуха Санкт-Петербурга / М.В. Волкодаева, В.А. Кузнецов // Экологические системы и приборы. – 2018. – № 4. – С. 3-8.

60. Экологический мониторинг. Качество воздуха. [Электронный ресурс] / Мосэкомониторинг. 2025. Режим доступа: <https://mosecom.mos.ru/air-quality/>

61. Мельников П.А., Гусев Д.М., Селезнева К.В., Шашенко В.А. Особенности мониторинга атмосферного воздуха крупных городов с развитой промышленностью. // Экология и промышленность России. 2024. 28(2). с: 32-37. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2024-2-32-37>

62. Панарин В.М, Маслова А.А., Гришаков К.В, Гришакова О.В. Механизм и модель оценки данных системы автоматизированного мониторинга загрязнения атмосферного воздуха промышленно развитых регионов. // Экология и промышленность России. 2023. 27(3). с. 40-45. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2023-3-40-45>

63. Гурвич В.Б., Козловских Д.Н., Власов И.А. и др. Методические подходы к оптимизации программ мониторинга загрязнения атмосферного воздуха в рамках реализации федерального проекта «Чистый воздух» (на примере города Нижнего Тагила). // Здоровье населения и среда обитания. 2020. 9 с. 38-47. <https://doi.org/10.35627/2219-5238/2020-330-9-38-47>

64. Мясников И.О., Кизеев А.Н., Федоров В.Н., Тихонова Н.А., Новикова Ю.А. Проблемы организации мониторинга среды обитания в населённых пунктах (портах) Северного

морского пути. // Гигиена и санитария. 2024. 103(8). с. 808-813. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2024-103-8-808-813>

65. РД 52.18.717-2009. Руководящий документ. Методика расчёта рассеяния загрязняющих веществ в атмосфере при аварийных выбросах : утверждён и введён в действие Заместителем Руководителя Роскомгидромета от 30.07.2009 : введён впервые : дата введения 2009-12-01 : разработан Государственным учреждением "Научно-производственное объединение "Тайфун" (ГУ НПО "Тайфун") : зарегистрирован ЦМТР ГУ "НПО "Тайфун" за номером РД 52.18.717-2009 от 17.08.2009/ 123 с.

66. Российская Федерация. Постановления Главного государственного санитарного врача РФ. Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3684-21. "Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий" : текст в редакции постановлений Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 26.06.2021 №16, от 14.12.2021 №37, от 14.02.2022 №6 : Зарегистрирован в Министерстве юстиции Российской Федерации 29.01.2021 №62297 // [Электронный ресурс]. Официальный интернет-портал правовой информации [www.pravo.gov.ru](http://pravo.gov.ru). – URL: <http://pravo.gov.ru/proxy/ips/?docbody=&prevDoc=102090643&backlink=1&nd=602024221&ysclid=mcd741gs9d659778371> (дата обращения 24.06.2025).

67. Российская Федерация. Постановления Главного государственного санитарного врача РФ. Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21. "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания" : текст с изменениями на 30 декабря 2022 года. – Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 N 2 : Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы от 28.01.2021 N 1.2.3685-21 : Зарегистрирован в Министерстве юстиции Российской Федерации 29.01.2021 № 62296 // [Электронный ресурс]. Официальный интернет-портал правовой информации [www.pravo.gov.ru](http://pravo.gov.ru). – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202102030022?ysclid=mcbygqabyr357033714> (дата обращения 24.06.2025).

68. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением N 1) : межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие постановлением Госстандарта СССР от 29.09.1988 N 3388 : введен взамен ГОСТ 12.1.005-76 : дата введения 1989-01-01 / разработан и внесен Министерством здравоохранения СССР,

Всесоюзным Центральным Советом Профессиональных Союзов. – М.: Стандартиформ, 2008. – 48 с. – Текст: непосредственный.

69. ГОСТ Р 8.563-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 15.12.2009 N 1253-ст: введен взамен ГОСТ Р 8.563-96 : дата введения 2010-04-15 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы" (ФГУП "ВНИИМС"). – М.: Стандартиформ, 2019. – IV, 16 с. – Текст: непосредственный.

70. Долинский Е.Ф. Обработка результатов измерений. 2-е изд. М.: Изд-во стандартов, 1973. – 191 с.

71. Долинский Е.Ф. Анализ результатов поверок мер и приборов // Измерительная техника. – 1958. – №3. – С. 22-28.

72. OIML Recommendations. D9 Principles of metrological supervision. [Электронный ресурс] /OIML/Edition 2004. – URL: https://www.oiml.org/en/publications/documents/en/files/pdf_d/d009-e04.pdf

73. OIML Recommendations. D16 Principles of assurance of metrological control. [Электронный ресурс] /OIML/. Edition 2011. – URL: https://www.oiml.org/en/publications/documents/en/files/pdf_d/d016-e11.pdf

74. Российская Федерация. Законы. О проведении эксперимента по квотированию выбросов загрязняющих веществ и внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации в части снижения загрязнения атмосферного воздуха (с изменениями на 25 декабря 2023 года) : Федеральный закон N 195-ФЗ [принят Государственной думой 17 июля 2019 года Одобрен Советом Федерации 23 июля 2019 года] // [Электронный ресурс]. Официальное интернет-представительство президента России – URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/44483> (дата обращения 24.06.2025).

75. Российская Федерация. Постановления Правительства РФ. Об утверждении Правил создания и эксплуатации системы автоматического контроля выбросов загрязняющих веществ и (или) сбросов загрязняющих веществ Постановление Правительства РФ от 29.05.2025 N 779 // [Электронный ресурс]. Официальный интернет-портал правовой информации www.pravo.gov.ru, 29.05.2025, № 0001202505290089. – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/document/0001202505290089?ysclid=mcbxnz04yp393428471> (дата обращения 24.06.2025).

76. Российская Федерация. Постановления Правительства РФ. О требованиях к автоматическим средствам измерения и учета показателей выбросов загрязняющих веществ и

(или) сбросов загрязняющих веществ, к техническим средствам фиксации и передачи информации о показателях выбросов загрязняющих веществ и (или) сбросов загрязняющих веществ в государственный реестр объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду Постановление Правительства РФ от 13.03.2019 N 263 // [Электронный ресурс]. Официальный интернет-портал правовой информации www.pravo.gov.ru, 15.03.2019, N 0001201903150011. – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201903150011> (дата обращения 24.06.2025).

77. Российская Федерация. Постановления Правительства РФ. Об утверждении требований к автоматическим средствам измерения и учета показателей выбросов загрязняющих веществ и (или) сбросов загрязняющих веществ и требований к техническим средствам фиксации и передачи информации о показателях выбросов загрязняющих веществ и (или) сбросов загрязняющих веществ в государственный реестр объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду Постановление Правительства РФ от 29.05.2025 N 778 // [Электронный ресурс]. Официальный интернет-портал правовой информации www.pravo.gov.ru, 29.05.2025, № 0001202505290057. – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/document/0001202505290057?ysclid=mcbxzi1tvy881975793> (дата обращения 24.06.2025).

78. ГОСТ Р 8.960–2019. ГСИ. НДТ. Метрологическое обеспечение автоматических измерительных систем для контроля вредных промышленных выбросов. Основные положения : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 18.06.2019 N 317-ст : введен впервые : дата введения 2020-02-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2019. – III, 11 с. – Текст: непосредственный.

79. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) [Электронный ресурс]. – URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2010/75/oj>

80. ГОСТ Р 113.38.03-2021. Наилучшие доступные технологии. Системы автоматического контроля и учета выбросов загрязняющих веществ тепловых электростанций в атмосферный воздух. Основные требования : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 25.11.2021 N 1589-ст : введен взамен ПНСТ 187-2017 : дата введения 2022-05-01 / разработан Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования "Национальный исследовательский университет "МЭИ" (ФГБОУ ВО "НИУ "МЭИ"), Ассоциацией "Совет производителей электроэнергии и стратегических инвесторов

электроэнергетики", Федеральным государственным автономным учреждением "Научно-исследовательский институт "Центр экологической промышленной политики" (ФГАУ "НИИ "ЦЭПП"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2021. – III, 31 с. – Текст: непосредственный.

81. Конопелько, Л.А. Разработка и производство стандартных образцов состава углеводородных смесей для нефтегазовой отрасли / Л.А. Конопелько, А.В. Колобова, Т.А. Попова, А.А. Даянов // Измерительная техника. - 2013. - N 5. - С. 61-66.

82. Конопелько, Л.А. Метрологическое обеспечение контроля качества природного газа / Л.А. Конопелько, А.В. Колобова, Т.А. Попова, Н.О. Пивоварова, В.В. Смирнов, П.И. Бахметьев // Измерительная техника. - 2011. - N 9. - С. 49-53.

83. ГОСТ Р 8.918-2016. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Стандартные образцы состава газов нефтепереработки. Общие метрологические и технические требования : национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 30.08.2016 N 960-ст : введен впервые : дата введения 2017-07-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2019. – III, 8 с. – Текст: непосредственный.

84. ГОСТ Р 8.958–2019. ГСИ. НДТ. Автоматические измерительные системы для контроля вредных промышленных выбросов. Методы и средства испытаний : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 18.06.2019 N 315-ст : введен впервые : дата введения 2020-02-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2019. – III, 24 с. – Текст: непосредственный.

85. ГОСТ Р 8.959–2019. ГСИ. НДТ. Автоматические измерительные системы для контроля вредных промышленных выбросов. Методика поверки : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 18.06.2019 N 316-ст : введен впервые : дата введения 2020-02-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2019. – III, 28 с. – Текст: непосредственный.

86. ГОСТ Р 113.06.01-2023. Наилучшие доступные технологии. Системы автоматического контроля выбросов в производстве цемента. Общие требования к организации автоматического контроля и выбору измерительных секций и мест измерений : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие

приказом Росстандарта от 25.01.2023 N 48-ст : введен впервые : дата введения 2023-03-01 / разработан Федеральным государственным автономным учреждением "Научно-исследовательский институт "Центр экологической промышленной политики" (ФГАУ "НИИ "ЦЭПП"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2023. – III, 22 с. – Текст: непосредственный.

87. ГОСТ Р 113.05.02-2024. Наилучшие доступные технологии. Системы автоматического контроля и учета выбросов загрязняющих веществ при производстве листового и тарного стекла. Основные требования : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 28.03.2024 N 375-ст : введен впервые : дата введения 2024-05-01 / разработан Федеральным государственным автономным учреждением "Научно-исследовательский институт "Центр экологической промышленной политики" (ФГАУ "НИИ "ЦЭПП"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2024. – III, 24 с. – Текст: непосредственный.

88. ГОСТ Р 71505-2024. Системы автоматического контроля выбросов и сбросов. Системы автоматического контроля выбросов. Общие положения : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 07.08.2024 N 1032-ст : введен впервые : дата введения 2025-03-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева") совместно с Федеральным государственным автономным учреждением "Научно-исследовательский институт "Центр экологической промышленной политики" (ФГАУ "НИИ "ЦЭПП"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2024. – III, 7 с. – Текст: непосредственный.

89. ГОСТ Р 71507-2024. Системы автоматического контроля выбросов и сбросов. Системы автоматического контроля выбросов. Термины и определения : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 07.08.2024 N 1034-ст : введен впервые : дата введения 2025-03-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева") совместно с Федеральным государственным автономным учреждением "Научно-исследовательский институт "Центр экологической промышленной политики" (ФГАУ "НИИ "ЦЭПП"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2024. – III, 10 с. – Текст: непосредственный.

90. ГОСТ Р 71508-2024. Системы автоматического контроля выбросов и сбросов. Системы автоматического контроля выбросов. Классификация : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 07.08.2024 N 1035-ст : введен впервые : дата введения 2025-03-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-

исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева") совместно с Федеральным государственным автономным учреждением "Научно-исследовательский институт "Центр экологической промышленной политики" (ФГАУ "НИИ "ЦЭПП"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2024. – III, 5 с. – Текст: непосредственный.

91. ГОСТ Р 71509-2024. Системы автоматического контроля выбросов и сбросов. Системы автоматического контроля выбросов. Технические условия : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 07.08.2024 N 1036-ст : введен впервые : дата введения 2025-03-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева") совместно с Федеральным государственным автономным учреждением "Научно-исследовательский институт "Центр экологической промышленной политики" (ФГАУ "НИИ "ЦЭПП"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2024. – III, 5 с. – Текст: непосредственный.

92. ГОСТ Р 71510-2024. Системы автоматического контроля выбросов и сбросов. Системы автоматического контроля выбросов. Подсистема газового анализа. Технические требования : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 07.08.2024 N 1037-ст : введен впервые : дата введения 2025-03-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2024. – III, 6 с. – Текст: непосредственный.

93. ГОСТ Р 71511-2024. Системы автоматического контроля выбросов и сбросов. Системы автоматического контроля выбросов. Подсистема измерений объемного расхода. Технические требования : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 07.08.2024 N 1038-ст : введен впервые : дата введения 2025-03-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2024. – III, 5 с. – Текст: непосредственный.

94. ГОСТ Р 71512-2024. Системы автоматического контроля выбросов и сбросов. Системы автоматического контроля выбросов. Требования к отбору проб : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 07.08.2024 N 1039-ст : введен впервые : дата введения 2025-03-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2024. – III, 5 с. – Текст: непосредственный.

95. ГОСТ Р 71513-2024. Системы автоматического контроля выбросов и сбросов. Системы автоматического контроля выбросов. Основные требования к проектной и рабочей документации : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 07.08.2024 N 1040-ст : введен впервые : дата введения 2025-03-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2024. – II, 4 с. – Текст: непосредственный.

96. Российская Федерация. Постановления Правительства РФ. Об утверждении Правил создания и эксплуатации системы автоматического контроля выбросов загрязняющих веществ и (или) сбросов загрязняющих веществ. Постановление Правительства РФ от 13.03.2019 N 262 // [Электронный ресурс]. Официальный интернет-портал правовой информации www.pravo.gov.ru, 15.03.2019, N 0001201903150003. – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201903150003?ysclid=mcdbjvg3hw169883985> (дата обращения 24.06.2025).

97. ГОСТ 17.2.6.02-85 (СТ СЭВ 5172-85). Охрана природы (ССОП). Атмосфера. Газоанализаторы автоматические для контроля загрязнения атмосферы. Общие технические требования (с Изменениями N 1). Сб. ГОСТов. – межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие постановлением Госстандарта СССР от 18.12.1985 N 4144 : введен впервые : дата введения 1987-01-01. Охрана природы. Атмосфера: Сб. ГОСТов. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 14 с.

98. «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2021 году». Государственный доклад. – М.: Минприроды России; МГУ имени М. В. Ломоносова, 2022. – 684 с.

99. Российская Федерация. Законы. О внесении изменений в Федеральный закон "Об охране окружающей среды" и отдельные законодательные акты Российской Федерации : текст с изменениями на 8 августа 2024 года (редакция, действующая с 1 сентября 2024 года) : Федеральный закон N 219-ФЗ : [принят Государственной думой 2 июля 2014 года : одобрен Советом Федерации 09 июля 2014 года] // [Электронный ресурс]. Официальное интернет-представительство президента России – URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/38787> (дата обращения 24.06.2025).

100. Российская Федерация. Постановления Правительства РФ. Об особенностях создания и эксплуатации систем автоматического контроля, указанных в Федеральном законе "Об охране окружающей среды", на квотируемых объектах в части контроля выбросов приоритетных загрязняющих веществ. Постановление Правительства РФ от 22.01.2024 N 39 //

[Электронный ресурс]. Официальный интернет-портал правовой информации www.pravo.gov.ru, 24.01.2024, N 0001202401240027. – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/document/0001202401240027?ysclid=mcbyduok996442840> (дата обращения 24.06.2025).

101. ИТС 22.1-2021. Общие принципы производственного экологического контроля и его метрологического обеспечения : информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 02.12.2021 N 2690 : введен взамен ИТС 22.1-2016 : дата введения 2022-06-01 / разработан Технической рабочей группой N 22.1 "Общие принципы производственного экологического контроля и его метрологического обеспечения" (ТРГ 22.1). : официальный сайт Росстандарта России – URL: <http://rst.gov.ru>. – Текст : электронный.

102. ГОСТ Р 71187-2023. Методология и метрологическое обеспечение систем экологического управления, мониторинга и контроля. Системы автоматического контроля и учета выбросов и сбросов загрязняющих веществ на объектах по производству азотных удобрений. Основные требования : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 29.12.2023 N 1750-ст: введен впервые : дата введения 2024-03-01 / разработан Обществом с ограниченной ответственностью "Инновационный экологический фонд" (ООО "ИНЭКО"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2024. – IV, 11 с. – Текст: непосредственный.

103. Российская Федерация. Законы. Об охране окружающей среды : текст с изменениями на 8 августа 2024 года : Федеральный закон N 7-ФЗ : [принят Государственной думой 20 декабря 2001 года : одобрен Советом Федерации 26 декабря 2001 года] // [Электронный ресурс]. официальное интернет-представительство президента России – URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/17718> (дата обращения 24.06.2025).

104. РМГ 29-2013 ГСИ. Метрология. Основные термины и определения. Рекомендации по межгосударственной стандартизации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 05.12.2013 N 2166-ст : введен взамен РМГ 29-99 : дата введения 2015-01-01 . разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2014. – 83 с. – Текст: непосредственный.

105. Martin J. T. Milton. The mole, amount of substance and primary methods. // Metrologia. 2013. 50 (5). p. 158–163 DOI:10.1088/0026-1394/50/2/158

106. ГОСТ 13320-81. Газоанализаторы промышленные автоматические. Общие технические условия : государственный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие постановлением Госстандарта СССР от 12.03.1981 N 1270 :

введен взамен ГОСТ 20220-74, ГОСТ 13320-69 : дата введения 1983-01-01 / разработан Министерством приборостроения, средств автоматизации и систем управления. – М.: Издательство стандартов, 1992 год. – 35 с. – Текст: непосредственный.

107. Российская Федерация. Постановления Правительства РФ. «Об утверждении перечня измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений» Постановление Правительства РФ от 16.11.2020 № 1847 // [Электронный ресурс]. Официальный интернет-портал правовой информации www.pravo.gov.ru, 23.11.2020, N 0001202011230047. – URL:

<http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202011230047?ysclid=mcbyne624y25499746> (дата обращения 24.06.2025).

108. Мальгинов А.В., Попов О.Г., Колобова А.В. и др. Обеспечение прослеживаемости результатов измерений содержания загрязняющих веществ в промышленных выбросах автоматическими измерительными системами // Эталоны. Стандартные образцы. 2020. Т. 16, № 4. С. 17–26. DOI: 10.20915/2687-0886-2020-16-4-17-26.

109. Специальный технический регламент «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ» (утвержден постановлением Правительства Российской Федерации № 609 от 2 октября 2005 г.)

110. Конопелько Л.А., Кустиков Ю.А. Создание эффективной системы метрологического обеспечения газоанализаторов контроля окиси углерода в отработавших газах автомобилей. // Материалы семинара «Автоматизация контроля загрязнения окружающей среды». – М.: 1988.

111. Колобова А.В., Селюков Д.Н. Метрологическое обеспечение контроля выбросов автотранспортных средств // Экологические системы и приборы. – М.: ООО Издательство «Научтехлитиздат», 2007. – № 6. – С. 47-52.

112. Колобова А.В., Конопелько Л.А. Современные требования к газоаналитическим приборам контроля выбросов автомобильного транспорта и к средствам их метрологического обеспечения // Тезисы докладов научно-практической конференции «45 лет Смоленскому производственному объединению «Аналитприбор». Достижения и направления развития, СПб.: 2005. – С.17-19.

113. ГОСТ ISO 8178-11–2015. Двигатели внутреннего сгорания поршневые. Измерение выброса продуктов сгорания. Часть 11. Стендовые измерения выбросов газов и частиц из двигателей внедорожных транспортных средств на переходных режимах : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 23.06.2016 N 672-ст : Идентичен (IDT) ISO 8178-11:2006 / введен впервые : дата

введения 2017-04-01 / подготовлен Обществом с ограниченной ответственностью "Центральный научно-исследовательский дизельный институт" (ООО "ЦНИДИ"). – М.: Стандартинформ, 2016. – V, 67 с. – Текст: непосредственный.

114. Ложкин В.Н., Шкрабак В.С. Загрязнение атмосферы автомобильным транспортом. Справочно-методическое и учебное пособие. В 3-х частях, Часть 2: «Автомобильный транспорт, как источник загрязнения окружающей природной среды. Проблемы и решения. СПб.: НПК «Атмосфера», 2003.

115. Directive 2014/45/EU of the European Parliament and of the Council of 3 April 2014 on periodic roadworthiness tests for motor vehicles and their trailers and repealing Directive 2009/40/EC Text with EEA relevance. [Электронный ресурс] /EUR-Lex/OJ. L. 127, 29.4.2014, p. 51–128. – URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/TXT/?uri=CELEX%3A32014L0045>

116. ГОСТ Р 56162–2019. Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу. Метод расчета количества выбросов загрязняющих веществ в атмосферу потоками автотранспортных средств на автомобильных дорогах разной категории. Общие требования : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие 2020-01-01 / разработан Акционерным обществом «Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха» (АО «НИИ Атмосфера»). М.: Стандартинформ, 2019, 16 с. – Текст: непосредственный.

117. Соглашение о принятии единообразных условий официального утверждения и о взаимном признании официального утверждения предметов оборудования и частей механических транспортных средства. ООН. Заключено в Женеве 20 марта 1958 г.

118. TP TC 018/2011. Технический регламент Таможенного союза. О безопасности колесных транспортных средств : текст с изменениями на 27 сентября 2023 года. Технический регламент Таможенного союза от 09.12.2011 N 018/2011 : [утвержден решением Комиссии Таможенного союза от 9 декабря 2011 года N 877] // [Электронный ресурс]. Официальный сайт Комиссии таможенного союза www.tsouz.ru – URL: https://vin.sfcars.ru/wp-content/uploads/2023/07/TR_TS_0182011_Technicheskij_reglament_Tamozhennogo_sozuza_O_bezopasnosti.pdf?ysclid=mcd7sv4ke506770594 (дата обращения 24.06.2025).

119. Правила ООН № 83 «Единообразные предписания, касающиеся официального утверждения транспортных средств в отношении выбросов загрязняющих веществ в зависимости от топлива, необходимого для двигателя» (рус., 5-ая редакция) [Электронный ресурс] // ЕЭК ООН – 2015. – 333 с. Режим доступа: <https://unece.org/fileadmin/DAM/trans/main/wp29/wp29regs/2015/R083r5r.pdf>

120. Правила ООН № 49 «Единообразные предписания, касающиеся подлежащих принятию мер по ограничению выбросов загрязняющих газообразных веществ и взвешенных

частиц двигателями с воспламенением от сжатия и двигателями с принудительным зажиганием, предназначенными для использования на транспортных средствах» (рус. 7-ая редакция) [Электронный ресурс] // ЕЭК ООН – 2015. – 618 с. Режим доступа: <https://unece.org/fileadmin/DAM/trans/main/wp29/wp29regs/2016/R049r7r.pdf>

121. ГОСТ 33554-2024. Автомобильные транспортные средства. Содержание загрязняющих веществ в воздухе обитаемого помещения. Нормативные требования и методы испытаний : межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 09.09.2024 N 1190-ст : введен взамен ГОСТ 33554-2015 : дата введения 2025-07-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Центральный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский автомобильный и автомоторный институт "НАМИ" (ФГУП "НАМИ"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2024. – III, 16 с. – Текст: непосредственный.

122. ГОСТ 33997-2016. Колесные транспортные средства. Требования к безопасности в эксплуатации и методы проверки (с Поправкой) : межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 18.07.2017 N 708-ст : введен взамен ГОСТ Р 51709-2001, ГОСТ Р 52033-2003, ГОСТ Р 52160-2003, ГОСТ Р 52231-2004, ГОСТ Р 54942-2012 : дата введения 2018-02-01 / разработан Малым инновационным предприятием "Международная автомобильно-дорожная экспертиза и консалтинг" (ООО "МИП "МАДИЭКСПЕРТИЗА"). – М.: Стандартиформ, 2018 год. – V, 67 с. – Текст: непосредственный.

123. РКИК ООН (Рамочная конвенция ООН об изменении климата) 1992 г. // [Электронный ресурс]. ООН: официальный сайт. – URL: https://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/climate_framework_conv.shtml

124. Киотский протокол. 1997 г. // [Электронный ресурс]. United Nations Climate Change: официальный сайт. – 27 с. – URL: <https://unfccc.int/sites/default/files/resource/docs/russian/cop3/kprus.pdf>

125. Парижское соглашение. // [Электронный ресурс]. United Nations Climate Change: официальный сайт. 2015. – 32 с. – URL: https://unfccc.int/sites/default/files/russian_paris_agreement.pdf

126. Федосеева Т.А. Методы мониторинга парниковых газов. // Инновации и инвестиции. 2023. № 5. С.456–461. DOI: 10.31857/S2587556623040052

127. Иванкин А.Н. Состояние парниковых газов и их ассимиляция в природе. Обзор // Лесной вестник, 2022. Т. 26. № 6. С. 132–140.

128. Руководящие принципы национальных инвентаризаций парниковых газов. // [Электронный ресурс]. IPCC: официальный сайт. 2006. Т. 1–6 (рус.). – URL: <https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/index.html>

129. ГОСТ Р ИСО 19694-1-2022. Выбросы стационарных источников. Определение выбросов парниковых газов в энергоемких отраслях промышленности. Часть 1. Общие положения : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден приказом Росстандарта от 12.12.2022 N 1476-ст : идентичен (IDT) ISO 19694-1:2021 / введен впервые : дата введения 2023-01-01 / подготовлен Обществом с ограниченной ответственностью "НИИ экономики связи и информатики "Интерэкомс" (ООО "НИИ "Интерэкомс") совместно с Федеральным государственным автономным учреждением "Научно-исследовательский институт "Центр экологической промышленной политики" (ФГАУ "НИИ "ЦЭПП"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2022. – IV, 31 с. – Текст: непосредственный.

130. Российская Федерация. Указы. О сокращении выбросов парниковых газов : Указ Президента Российской Федерации от 04.11.2020 г. № 666 // [Электронный ресурс]. Официальное интернет-представительство президента России. – URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/45990> (дата обращения 24.06.2025).

131. Бурба Г.Г., Курбатова Ю.А., Куричева О.А., Авилов В.К., Мамкин В.В. Метод турбулентных пульсаций. Краткое практическое руководство. М.: 2016. LI-COR Biosciences. Российская Академия Наук. Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова – 230 с.

132. ГОСТ 8.315–2019. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 30.10.2019 N 1059-ст : введен взамен ГОСТ 8.315-97: дата введения 2020-10-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Уральский научно-исследовательский институт метрологии" (ФГУП "УНИИМ"). – М.: Стандартинформ, 2019. – V, 34 с. – Текст: непосредственный.

133. Соколов Б.К., Егоров В.А., Лисняк В.Е. Поверочные газовые смеси. /Обзоры по отдельным производствам хим. пром-ти. НИИТЭХИМ, 1976. – Вып. 16(106).

134. ТУ 6 – 16 – 2956—92. Смеси газовые поверочные – стандартные образцы состава. (с изменениями 1-3) : утверждено 01.01.1992 : разработчик: ФГУП «ВНИИМ им.Д.И. Менделеева».

135. Osborn, S.G., McIntosh, J.C. Chemical and isotopic tracers of the contribution of microbial gas in Devonian organic-rich shales and reservoir sandstones, northern Appalachian Basin. // Appl. Geochem. 2010. V. 25. P. 456-471. DOI:10.1016/j.apgeochem.2010.01.001

136. Чубченко, Я.К. Разработка эталонной установки для метрологического обеспечения измерений дельта значения отношения изотопов углерода и кислорода в выдыхаемом воздухе / Я.К. Чубченко, А.В. Колобова, А.В. Ларош, Г.А. Афанасьев // Эталоны.

Стандартные образцы. - 2024. - Т. 20. - N 2. - С. 5-22. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-5-22>

137. Schoell M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1980. V. 44. P. 649–661. doi:10.1016/0016-7037(80)90155-6

138. Whiticar M.J., Faber E., Schoell M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction versus acetate fermentation - isotope evidence. // *Geochim Cosmochim Acta*. 1986. V.50. P. 693–709. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90346-7](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(86)90346-7)

139. ГОСТ 31371.1—2008 (ИСО 6974—1:2000, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа. : межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 06.06.2008 N 33-ст : Модифицирован (MOD) ISO 6974-1:2000 / введен впервые : дата введения 2010-01-01 / подготовлен Публичным акционерным обществом "Газпром" и Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2009. – IV, 19 с. – Текст: непосредственный.

140. ГОСТ 31371.2—2008 (ИСО 6974—2:2001, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Характеристики измерительной системы и статистические оценки данных. межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 03.12.2008 N 340-ст : Модифицирован (MOD) ISO 6974-2:2000 / введен впервые : дата введения 2010-01-01 / подготовлен Публичным акционерным обществом "Газпром" и Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2009. – IV, 28 с. – Текст: непосредственный.

141. ГОСТ 31371.3—2008 (ИСО 6974-3:2000). Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C(8) с использованием двух насадочных колонок : межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 03.12.2008 N 340-ст : Модифицирован (MOD) ISO 6974-3:2000 / введен впервые : дата введения 2010-01-01 / подготовлен Публичным акционерным обществом "Газпром" и Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП

"ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2009. – IV, 11 с. – Текст: непосредственный.

142. ГОСТ 31371.4–2008 (ИСО 6974–4:2000, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 4. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C1 – C5 и C6+ в лаборатории и с помощью встроенной измерительной системы с использованием двух колонок : межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 03.12.2008 N 340-ст : Модифицирован (MOD) ISO 6974-4:2000 / введен взамен ГОСТ 23781–87 : дата введения 2010-01-01 / подготовлен Публичным акционерным обществом "Газпром" и Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2009. – IV, 11 с. – Текст: непосредственный.

143. ГОСТ 31371.6–2008 (ИСО 6974–6:2000, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 6. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C1 – C8 : межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 03.12.2008 N 340-ст : Модифицирован (MOD) ISO 6974-6:2000 / введен взамен ГОСТ 23781–87 : дата введения 2010-01-01 / подготовлен Публичным акционерным обществом "Газпром" и Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2009. – IV, 14 с. – Текст: непосредственный.

144. ГОСТ 31370–2023. Газ природный. Руководство по отбору проб (издание с поправкой) : межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 24.10.2023 N 1219-ст : Неэквивалентен (NEQ) ISO 10715:2022 / введен взамен ГОСТ 31370-2008 : дата введения 2025-01-01 / разработан Обществом с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ" (ООО "Газпром ВНИИГАЗ"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2024. – V, 60 с. – Текст: непосредственный.

145. Р Газпром 5.21–2014. Обеспечение единства измерений. Порядок проведения тестирования программного обеспечения лабораторных и потоковых хроматографов, предназначенных для оценки показателей качества природного газа. – М.: «ООО Газпром экспо», 2014. – 30 с.

146. ГОСТ 22387.2-2021. Газ природный. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы (с Поправками) : межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 09.11.2021 N 1456-ст : введен взамен

ГОСТ 22387.2-2014 : дата введения 2022-07-01 / разработан Обществом с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ" (ООО "Газпром ВНИИГАЗ"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2021. – IV, 49 с. – Текст: непосредственный.

147. Постановление Правительства РФ от 08.11.2012 N 1148 «Об особенностях исчисления платы за негативное воздействие на окружающую среду при выбросах в атмосферный воздух загрязняющих веществ, образующихся при сжигании на факельных установках и (или) рассеивании попутного нефтяного газа» (с изменениями на 13 декабря 2019 года)

148. ГОСТ 31371.1-2020. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Общие указания и определение состава : межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 24.09.2020 N 677-ст : Модифицирован (MOD) ISO 6974-1:2012 / введен взамен ГОСТ 31371.1-2008 : дата введения 2021-07-01 / подготовлен Публичным акционерным обществом "Газпром" и Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2020. – V, 59 с. – Текст: непосредственный.

149. ГОСТ 31371.2-2020. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Вычисление неопределенности : межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 24.09.2020 N 678-ст : модифицирован (MOD) ISO 6974-2:2012 / введен взамен ГОСТ 31371.2-2008 : дата введения 2021-07-01 / подготовлен Публичным акционерным обществом "Газпром" и Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2020. – IV, 18 с. – Текст: непосредственный.

150. ГОСТ 31371.5-2022. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 5. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C1 - C5 и C6+ изотермическим методом : межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 12.04.2022 N 202-ст : модифицирован (MOD) ISO 6974-5:2014 / введен взамен ГОСТ 31371.5-2008 : дата введения 2023-07-01 / подготовлен Публичным акционерным обществом "Газпром" и Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский

институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2022. –VI, 26 с. – Текст: непосредственный.

151. ГОСТ 31371.7-2020. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов : межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 27.10.2020 N 940-ст : введен взамен ГОСТ 31371.7-2008 : дата введения 2023-03-01 / подготовлен Публичным акционерным обществом "Газпром" и Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – Официальное издание. М.: Стандартинформ, 2020. –V, 40 с. – Текст: непосредственный.

152. ГОСТ 31369-2021. Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава : межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 12.10.2021 N 1106-ст : модифицирован (MOD) ISO 6976:2016 / введен взамен ГОСТ 31369-2008 : дата введения 2023-07-01 / подготовлен Публичным акционерным обществом "Газпром" и Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2022. – III, 55 с. – Текст: непосредственный.

153. ГОСТ 34723-2021. «Газ природный. Определение серосодержащих компонентов методом газовой хроматографии» : межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 25.05.2021 N 437-ст : Неэквивалентен (NEQ) ISO 19739:2004 / введен впервые : дата введения 2022-01-01 / разработан Публичным акционерным обществом "Газпром" и Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2021. – IV, 28 с. – Текст: непосредственный.

154. ГОСТ Р 53367-2009. Газ горючий природный. Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 20.07.2009 N 256-ст : введен впервые : дата введения 2010-07-01 / разработан Публичным акционерным обществом "Газпром" и Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2021. – IV, 28 с. – Текст: непосредственный.

155. ГОСТ Р 57413—2017. Газ горючий природный. Государственные стандартные образцы на основе магистрального газа. Технические условия. : национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 10.03.2017 N 111-ст : введен впервые : дата введения 2018-01-01 / разработан Публичным акционерным обществом "Газпром" (ПАО "Газпром") и Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2019. – II, 21 с. – Текст: непосредственный.

156. ГОСТ Р 8.921—2016. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава природного газа магистрального и имитаторов природного газа. Методика аттестации : национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 01.09.2016 N 1010-ст : введен впервые : дата введения 2017-02-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2019. – III, 14 с. – Текст: непосредственный.

157. ГОСТ Р 8.919–2016. Государственная система обеспечения единства измерений. Эталонные комплексы для аттестации стандартных образцов состава природного газа магистрального и имитаторов природного газа. Методика поверки: национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 30.08.2016 N 961-ст : введен впервые : дата введения 2017-07-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2019. – III, 14 с. – Текст: непосредственный.

158. Разработка окончательной редакции проекта ГОСТ 31371.1-20XX (ИСО 6974-1:2012) «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Общие указания и определение состава»: отчет о НИР / Кустиков Ю.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2019. – 107 с. (Код ЦИТиСАААА-Б19-219112090023-8)

159. Разработка окончательной редакции проекта ГОСТ 31371.2-20XX (ИСО 6974-2:2012) «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Вычисление неопределенности»: отчет о НИР/ Кустиков Ю.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2019. – 52 с. (Код ЦИТиСАААА-Б19-219112090024-5)

160. Разработка окончательной редакции проекта ГОСТ 31371.7-20XX «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов»: отчет о НИР/Кустиков Ю.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2019. – 62 с. (Код ЦИТиСАААА-Б20-220031190015-2)

161. Конопелько Л.А., Сарваров Л.В., Замахин С.В., Колобова А.В., Попова Т.А., Мешков А.В., Пивоварова Н.О. Метрологическое обеспечение контроля качества углеводородного сырья и продуктов его переработки // Газовая промышленность. 2019. № S2 (786). С. 18–27.

162. Испытания и разработка комплекта документации на СО – имитатор природного газа нового типа в соответствии с ГОСТ Р 8.315-97: отчет о НИР / Колобова А.В. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2016. – 71 с.

163. Актуализация межгосударственного стандарта ГОСТ 31369—20XX (ИСО 6976:2016) «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительное плотности и числа Воббе на основе компонентного состава»: отчет о НИР/Колобова А.В. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2021. – 100 с. (Код ЦИТиСАААА-Б20-120122290056-0)

164. Актуализация межгосударственного стандарта ГОСТ 31371.5-20XX (ISO 6974-5:2014) «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 5. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C1 - C5 и C6+ изотермическим методом»: отчет о НИР/Колобова А.В. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2020. – 67 с. (Код ЦИТиСАААА-Б20-121122800231)

165. Разработка межгосударственного стандарта ГОСТ «Газ горючий природный. Определение серосодержащих компонентов методом газовой хроматографии»: отчет о НИР/Колобова А.В. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2020. – 195 с. (Код ЦИТиСАААА-А20-120122290056-0)

166. Разработка ГОСТ Р «Газ горючий природный. Государственные стандартные образцы на основе магистрального газа. Технические условия»: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2015. – 78 с. (Код ВНТИЦ0101212630321)

167. СТО Газпром 5.27–2009. Обеспечение единства измерений. Порядок определения теплоты сгорания смешанных потоков природного газа при проведении взаиморасчетов. – М.: «ООО «Информационно-рекламный центр газовой промышленности», 2010. – 28 с.

168. СТО Газпром 5.45–2013. Обеспечение единства измерений. Газ горючий природный. Определение молярной доли метанола хроматографическим методом. – М.: «ООО Газпром экспо», 2014. – 50 с.

169. СТО Газпром 5.47–2013. Обеспечение единства измерений. Газ горючий природный. Определение массовой концентрации диэтиленгликоля хроматографическим методом. – М.: «ООО Газпром экспо», 2014. – 40 с.

170. СТО Газпром 5.69–2016. Обеспечение единства измерений. Методика измерений массовой концентрации сернистых компонентов при их высоком содержании (более 50 мг/м³) в природном газе хроматографическим методом. М.: «ООО Газпром экспо», 2017. – 75 с.

171. СТО Газпром 5.67–2016. Обеспечение единства измерений. Методика измерений молярной доли компонентов и определения физико-химических показателей природного газа для узлов измерений с переменным составом газа. – Санкт-Петербург: Газпром, 2018, –52 с,

172. СТО Газпром 5.46–2013. Обеспечение единства измерений. Локальные поверочные схемы для средств измерений содержания компонентов в конденсате газовом нестабильном. – М.: «ООО Газпром экспо», 2015. – 11 с.

173. СТО ГАЗПРОМ «Порядок определения теплоты сгорания смешанных потоков природного газа при проведении взаиморасчетов»: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2009. – 61 с. (Код ВНИИЦ 0101212630321)

174. Разработка мероприятий по применению в ОАО «Газпром» национальных стандартов по качеству газа (ГОСТ (ИСО 10715:1997), ГОСТ (ИСО 6976:1995) и ГОСТ (ИСО 6974.1-6)): отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2008. – 53 с.

175. ТУ 0271-045-02566450-2008 "Государственный стандартный образец состава - природный газ магистральный. Технические условия" / Электронный ресурс/ <https://www.ooo-monitoring.ru/products/gases/certif-gso-pgm/>

176. П.И. Бахметьев, О.В. Князев, Л.А. Конопелько, Т.А. Попова, Н.О. Пивоварова Разработка и внедрение комплекса новых межгосударственных стандартов по качеству газа, гармонизированных с международными стандартами // Газовая промышленность. – 2012. – Спецвыпуск. – С.67-71

177. Разработка СТО Газпром «Обеспечение единства измерений. Методика измерений массовой концентрации сернистых компонентов при их высоком содержании (более 50 мг/м³) в природном газе хроматографическим методом»: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др.

– Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2016. – 107 с. (Код ВНТИЦ0101212630321)

178. Разработка СТО Газпром «Обеспечение единства измерений. Методика измерений молярной доли компонентов и определения физико-химических показателей природного газа для узлов измерений с переменным составом газа»: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2016. – 103 с. (Код ВНТИЦ0101212630321)

179. Анализ международных нормативных документов и требований к оборудованию центров аттестации стандартных образцов природного газа: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2006. – 112 с.

180. Разработка системы метрологического обеспечения измерений состава природного газа. Результаты проведения исследований метрологических характеристик существующих рабочих эталонов 1-го разряда ОАО «Газпром» и вновь создаваемых рабочих эталонов: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2008. – 82 с.

181. Разработка системы метрологического обеспечения измерений состава природного газа. Разработка типовых требований к основным и вспомогательным средствам измерений, предназначенным для аттестации ГСО-ПГМ: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2008. – 39 с.

182. Экспериментальные исследования состава проб природного газа на наличие метанола и диэтиленгликоля, а также содержания механических примесей в природном газе: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2010. – 66 с.

183. Разработка Р Газпром «Обеспечение единства измерений. Порядок проведения тестирования программного обеспечения лабораторных и потоковых хроматографов, предназначенных для оценки показателей качества природного газа»: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2011. – 62 с. (Код ВНТИЦ 0101212630321)

184. Разработка СТО Газпром «Обеспечение единства измерений. Газ горючий природный. Определение молярной доли метанола хроматографическим методом»: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2012. – 106 с. (Код ВНТИЦ 0101212630321)

185. Разработка СТО Газпром «Обеспечение единства измерений. Газ горючий природный. Определение массовой концентрации диэтиленгликоля хроматографическим

методом»: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2012. – 104 с. (Код ВНИИЦ 0101212630321)

186. Окончательная редакция проекта национального стандарта «Газ горючий природный. Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом»: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2008. – 69 с.

187. Рекомендации по пересмотру действующих стандартов, регламентирующих содержание влаги в природном газе – ГОСТ 5542-87, ГОСТ 20060-83 и ГОСТ 20061-84: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2008. – 59 с.

188. Анализ статистических данных компонентного состава природного газа, подготовленного к транспортированию за рубеж. Обоснование метрологических характеристик (компонентного состава и диапазонов молярной доли компонентов) разрабатываемого СО нового типа с улучшенными метрологическими характеристиками: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2016. – 22 с.

189. С. Бешлеев, С. Абдиралиев. Анализ российского рынка конденсата и прогноз его развития. 14 августа 2014 г., ПГНИУ, Neftegaz.RU1769. / [электронный ресурс] – URL: <https://neftegaz.ru/science/petrochemistry/331803-analiz-rossiyskogo-rynka-kondensata-i-prognoz-ego-razvitiya/?ysclid=mct1rx2pe0703900894>

190. Разработка государственного первичного специального эталона для воспроизведения и передачи единиц молярной и массовой доли углеводородов C1 – C40, постоянных газов и кислородсодержащих органических соединений на основе использования специализированных эталонов сравнения, обеспечивающих фазовое равновесие в нестабильных и стабильных углеводородных средах, шифр: ОКР «Конденсат». Этап 2 «Разработка рабочей конструкторской документации»: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2016. – 92 с.

191. Разработка государственного первичного специального эталона для воспроизведения и передачи единиц молярной и массовой доли углеводородов C1 – C40, постоянных газов и кислородсодержащих органических соединений на основе использования специализированных эталонов сравнения, обеспечивающих фазовое равновесие в нестабильных и стабильных углеводородных средах, шифр: ОКР «Конденсат». Этап 3 «Изготовление опытного образца» (подэтап 3.1): отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2016. – 92 с.

192. ГОСТ Р 57851.3-2017. Смесь газоконденсатная. Часть 3. Конденсат газовый нестабильный. Определение компонентно-фракционного состава методом газовой

хроматографии без предварительного разгазирования пробы : национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 31.10.2017 N 1551-ст : введен впервые : дата введения 2019-01-01 / разработан Обществом с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский проектный институт нефти и газа "Петон" (ООО "НИПИ НГ "Петон"). – М.: Стандартинформ, 2017. – I, 53 с. – Текст: непосредственный.

193. Разработка СТО Газпром «Обеспечение единства измерений. Локальные поверочные схемы для средств измерений содержания компонентов в конденсате газовом нестабильном»: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2012. –137 с. (Код ВНИИЦ 0101212630321)

194. ГОСТ Р 57851.1-2017. Смесь газоконденсатная. Часть 1. Газ сепарации. Определение компонентного состава методом газовой хроматографии : национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 31.10.2017 N 1549-ст : введен впервые : дата введения 2019-01-01 / разработан Обществом с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский проектный институт нефти и газа "Петон" (ООО "НИПИ НГ "Петон"). – М.: Стандартинформ, 2019. – IV, 52 с. – Текст: непосредственный.

195. ГОСТ Р 57851.2-2017. Смесь газоконденсатная. Часть 2. Конденсат газовый нестабильный. Определение компонентно-фракционного состава методом газовой хроматографии с предварительным разгазированием пробы : национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 31.10.2017 N 1550-ст : введен впервые : дата введения 2019-01-01 / разработан Обществом с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский проектный институт нефти и газа "Петон" (ООО "НИПИ НГ "Петон"). – М.: Стандартинформ, 2017. – IV, 66 с. – Текст: непосредственный.

196. ГОСТ Р 54484-2011. «газы углеводородные сжиженные. Методы определения углеводородного состава» : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 01.11.2011 N 504-ст : введен впервые : дата введения 2012-06-01 / разработан Публичным акционерным обществом "Газпром" и Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2012. – III, 28 с. – Текст: непосредственный.

197. ГОСТ 8.616–2013. Государственная система обеспечения единства измерений. Лабораторные и потоковые хроматографы для контроля углеводородного состава сжиженных углеводородных газов. Методика поверки : межгосударственный стандарт: издание официальное

: утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 22.11.2013 N 1574-ст : введен впервые
 : дата введения 2015-02-01 / разработан Федеральным государственным унитарным
 предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии
 им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2019. –III,
 19 с. – Текст: непосредственный

198. Разработка экспериментальных методов анализа состава и системы метрологического обеспечения контроля качества СУГ: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2009. – 144 с. (Код ВНИИЦИ090626154536)

199. Разработка требований и нормативной документации на новые типы стандартных образцов – имитаторов состава СУГ (ГСО-СУГ) в соответствии с классификацией товарных СУГ: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2009. –67 с.

200. Разработка окончательной редакции проекта ГОСТ Р «Газы углеводородные сжиженные. Методы определения углеводородного состава»: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2009. –107 с.

201. ТУ 3695-001-20810646-2010 «Баллон поршневой – постоянного давления» / Электронный ресурс / <https://www.ooo-monitoring.ru/products/proba/cylinder-cp/>

202. ТУ 0271-001-45905715-02 «Гелий газообразный (сжатый) высокой чистоты» / Электронный ресурс / <https://www.ooo-monitoring.ru/products/gases/pure/pure-gas/#He>

203. ГОСТ 34894-2022. Газ природный сжиженный. Технические условия (с Поправками) : межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 07.10.2022 N 1079-ст : введен взамен ГОСТ Р 56021-2014 : дата введения 2023-07-01 / разработан Обществом с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ" (ООО "Газпром ВНИИГАЗ"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2022. – II, 12 с. – Текст: непосредственный.

204. Российская Федерация. Перечень поручений. О развитии проектов производства сжиженного природного газа : Перечень поручений Президента Российской Федерации от 25.12.2017 г. № Пр-2699 // [Электронный ресурс]. Официальное интернет-представительство президента России. – URL <http://www.kremlin.ru/acts/assignments/orders/56501> (дата обращения 24.06.2025)

205. Программа развития малотоннажного производства и использования сжиженного природного газа – постановление Правления ПАО «Газпром» от 26.10.2016 г.

206. ТР ЕАЭС 036/2016 Технический регламент Евразийского экономического союза "Требования к сжиженным углеводородным газам для использования их в качестве топлива" :

принят Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 9 августа 2016 года N 68 / дата введения 01.01.2018 / Официальный сайт Евразийского экономического союза www.eaeunion.org, 19.10.2016

207. ГОСТ 31610.10-1-2022. Межгосударственный стандарт. Взрывные среды. Часть 10-1. Классификация зон. Взрывоопасные газовые среды / внесен Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии / принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 июля 2022 г. N 61) / дата введения 2023-07-01 / М. Российский институт стандартизации / 98с.

208. Теоретическое обоснование физико-химических процессов, происходящих на точечно-трегерном термохимическом чувствительном элементе при окислении углеводородов/ А. В. Комиссаров, Т. Б. Соколов, В. А. Савельев, Г. А. Соколов// Ред. Журн. прикл. химии РАН. - Спб., 1999. - 21 с.: ил. – Библиогр. 7 назв.-Рус.-Деп. в ВИНТИ, 1999.- №2184.– В99

209. Васильев В.Ю. Современное производство изделий микроэлектроники: учебное пособие / Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – 88 с.

210. Юрков Н. К. Технология производства электронных средств Издательство: ЛАНЬ Издание: 2-е изд., испр., доп. ; 2022 г. 480 с.

211. Спецификации SEMI (Международная ассоциация производителей полупроводниковых материалов и оборудования) - <http://www.semi.org/en/Standards>

212. ГОСТ Р 50555-93. Промышленная чистота. Классы чистоты газов : государственный стандарт Российской Федерации: издание официальное : утвержден и введен в действие постановлением Госстандарта России от 20.04.1993 N 111: дата введения 1994.01.01/ разработан Всероссийским научно-исследовательским центром контроля и диагностики технических систем. – Промышленная чистота: Сб. ГОСТов. – М: ИПК Издательство стандартов, 2004 – IV, 49 с. – Текст: непосредственный.

213. МИ 2001-89. Рекомендации. ГСОЕИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах / Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам / Москва.1990

214. Российская Федерация. Указы. О Стратегии национальной безопасности Российской Федерации до 2020 года : Указ Президента Российской Федерации от 12.05.2009 г. № 537 // [Электронный ресурс]. Официальное интернет-представительство президента России. – URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/29277> (дата обращения 24.06.2025).

215. Российская Федерация. Указы. О Стратегии национальной безопасности Российской Федерации : Указ Президента Российской Федерации от 31.12.2015 № 683 // [Электронный ресурс]. Официальное интернет-представительство президента России. – URL: <http://static.kremlin.ru/media/acts/files/0001201512310038.pdf> (дата обращения 24.06.2025).

216. Российская Федерация. Указы. О Стратегии национальной безопасности Российской Федерации : Указ Президента Российской Федерации от 02.07.2021 г. № 400 // [Электронный ресурс]. Официальное интернет-представительство президента России. – URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/47046> (дата обращения 24.06.2025).

217. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями N 1, 2) : межгосударственный стандарт: издание официальное : утвержден и введен в действие постановлением Госстандарта СССР от 10.03.1976 N 579 : введен впервые : дата введения 1977-01-01 / разработан и внесен Министерством химической промышленности. – М.: Стандартинформ, 2007. – 6 с. – Текст: непосредственный.

218. ГОСТ Р 8.819-2013. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений, используемых при определении компонентного состава газового конденсата. : национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 14.08.2013 N 490-ст : введен впервые : дата введения 2014-09-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2014. – II, 9 с. – Текст: непосредственный.

219. Другов Ю.С., Конопелько Л.А. Газохроматографический анализ газов. М.: «МОИМПЕКС», 1995 – 464 с., Метрология физико-химических измерений. Под ред. Л.А.Конопелько, М.С.Рожнова. – Санкт-Петербург, 2011

220. ГОСТ Р ИСО 6142–2008. Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Гравиметрический метод : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден приказом Росстандарта от 13.11.2008 N 307-ст : Идентичен (IDT) ISO 6142:2001 / введен впервые : дата введения 2009-09-01 / подготовлен Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им. Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2009. – III, 35 с. – Текст: непосредственный.

221. Langelaan F.C.G.M., Alink A., Determination of critical uncertainty sources in the weighing of gas cylinders, NMi internal research report S-CH-99.07, 1999.

222. ISO 14912:2025. Gas analysis – Conversion of gas mixture composition data. [Электронный ресурс] /ISO/ – 2025. – URL: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:14912:ed-2:v1:en>

223. Колобова А.В., Фатина О.В., Мальгинов А.В. Исследования баллонов отечественных производителей в целях разработки и выпуска эталонов сравнения – стандартных

образцов состава газовых смесей на основе диоксида серы, сероводорода, карбонилсульфида // Эталоны. Стандартные образцы. 2025. Т. 21, № 2. С. 61–76. – URL: <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-61-76>

224. ГОСТ ISO 11114-1-2017. Баллоны газовые. Совместимость материалов, из которых изготовлены баллоны и клапаны, с содержащим газом. Часть 1. Металлические материалы : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 07.11.2018 N 933-ст : Идентичен (IDT) ISO 11114-1:2012 / введен впервые : дата введения 2019-03-01 / подготовлен Обществом с ограниченной ответственностью "КВТ" (ООО "КВТ") и Некоммерческим партнерством "Национальная ассоциация водородной энергетики" (НП "НАВЭ"). – М.: Стандартинформ, 2018. – V, 44 с. – Текст: непосредственный.

225. ISO 10156-2017. Bouteilles a gaz - Gazetmelanges de gaz - Determination du potentiel d'inflammabilite et d'oxydation pour le choix des raccords de sortie de robinets. [Электронный ресурс]. /ISO/ – 2017. – URL: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:10156:ed-4:v1:en>

226. ISO 11625-2007. Gas Cylinders - Safe Handling. [Электронный ресурс]. /ISO/ – 2007. – URL: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:11625:ed-2:v1:en>

227. ISO 11755-2005. Gas cylinders Cylinder bundles for compressed and liquefied gases (excluding acetylene) Inspection at time of filling. [Электронный ресурс]. /ISO/ – 2005. – URL: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:11755:ed-2:v1:en>

228. ISO 18119:2018/Amd 1-2021. Gas cylinders — Seamless steel and seamless aluminium-alloy gas cylinders and tubes — Periodic inspection and testing — Amendment 1. [Электронный ресурс]. /ISO/ – 2021. – URL: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:18119:ed-1:v1:amd:1:v1:en>

229. ISO 18119:2018/Amd 2:2024. Gas cylinders — Seamless steel and seamless aluminium-alloy gas cylinders and tubes — Periodic inspection and testing — Amendment 2. [Электронный ресурс]. /ISO/ – 2018. – URL: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:18119:ed-1:v1:en>

230. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях, 2-е изд./ Пер. с англ. Под редакцией Л.А. Конопелько. СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. – 141 с.

231. ГОСТ 34100.1-2017/ISO/IEC Guide 98-1:2009. Неопределенность измерения. Часть 1. Введение в руководства по выражению неопределенности измерения : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 12.09.2017 N 1064-ст : Идентичен (IDT) ISO ISO/IEC GUIDE 98-1:2009 / введен взамен ГОСТ Р 54500.1-2011 : дата введения 2018-09-01 / подготовлен Межгосударственным

техническим комитетом по стандартизации МТК 125 "Статистические методы в управлении качеством продукции". – М.: Стандартиформ, 2018. – VI, 22 с. – Текст: непосредственный.

232. ГОСТ 34100.3–2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008. Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 12.09.2017 N 1064-ст : Идентичен (IDT) ISO/IEC Guide 98-3/Suppl 1:2008 / введен взамен ГОСТ Р 54500.1-2011 : дата введения 2018-09-01 / подготовлен Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 125 "Статистические методы в управлении качеством продукции". – М.: Стандартиформ, 2018. – VI, 22 с. – Текст: непосредственный.

233. Sangil Lee et. al. Determination of physical adsorption loss of primary standard gas mixtures in cylinders using cylinder to cylinder division. *Metrologia* / 2017, № 54, L26 DOI: 10.5194/amt-18-971-2025

234. Paul J Brewer et. al. Breakethrough in Negating the impact of adsorption in gas reference materials. *Analytical Chemistry*/ 2019. DOI:10.1021/acs.analchem.9b00175

235. Paul J Brewer et. al. Influence of pressure on composition of Gaseous reference materials. *Analytical Chemistry* / 2018. DOI:10.1021/acs.analchem.7b05309.

236. ISO 33405:2024. Reference materials — Approaches for characterization and assessment of homogeneity and stability. [Электронный ресурс]. /ISO/ – 2024. – URL: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:33405:ed-1:v1:en>, 95 с.

237. ISO 6142-1:2015/Amd 1-2020 Gas analysis. Preparation of calibration gas mixtures. Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures. Amendment 1: Corrections to formulae in Annex E and Annex G. [Электронный ресурс]. /ISO/ – 2015. – URL: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:6142:-1:ed-1:v1:en>

238. ISO 6143:2025. Gas analysis – Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures. [Электронный ресурс]. /ISO/ – 2025. – URL: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:6143:ed-3:v1:en>

239. ISO 15796:2005. Gas analysis – Investigation and treatment of analytical bias. [Электронный ресурс]. /ISO/ – 2005. – URL: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:15796:ed-1:v1:en>

240. Колобова, А.В. Динамические методы приготовления газовых смесей / А.В. Колобова, А.В. Мальгинов, А.А. Нечаев, В.А. Кошев // Эталоны. Стандартные образцы. - 2024. - Т. 20. - N 4. - С. 76-88. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-76-88>

241. ГОСТ Р 8.975-2019. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Источники микропотоков газов и паров. Общие технические условия : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден приказом Росстандарта от

30.10.2019 N 1063-ст : введен взамен ГОСТ 22387.2-2014 : дата введения 2020-09-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартиформ, 2019. – III, 15 с. – Текст: непосредственный.

242. ГОСТ Р 8.970-2019. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Генераторы поверочных газовых смесей. Общие метрологические и технические требования : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден приказом Росстандарта от 27.06.2019 N 336-ст : введен взамен ГОСТ 22387.2-2014 : дата введения 2020-02-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартиформ, 2019. – II, 9 с. – Текст: непосредственный.

243. Конопелько, Л.А. Рефрактометрические методы в физико-химических измерениях: монография / Конопелько Л.А., Найденов А.С., Шур В.Л., Пинчук О.А., Колобова А.В., Кузьмин Б.П., Красавцев М.В; /Электронное издание — 2020/ под ред. Л.А. Конопелько.- Москва, 2020. – 224 с.

244. Конопелько Л.А. Абсорбционные анализаторы состава с встроенными поэлементно-эквивалентными блоками контроля правильности и корректировки показаний: Дис. канд. техн. наук. ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. – Л.: 1986. – 280 с.

245. Колосова А.В. Оптимизация параметров оптического фильтра по критерию минимальной перекрестной чувствительности фотоакустического газоанализатора. – СПб.: Изд.вузов. Приборостроение, 2002. – Т.45, №6. – С.41-46.

246. Колосова А.В. Исследование влияния характеристик интерференционного фильтра на погрешность фотоакустического газоанализатора. // Сборник тезисов I Всероссийской конференции «Аналитические приборы», СПб. 18-21 июня 2002, – СПб.: Изд-во СпбГУ, 2002. – С.207-209.

247. Кустиков Ю.А. Разработка и исследование эталонных автоматизированных многофункциональных оптико-акустических установок для аттестации газовых смесей: Дис. канд. техн. наук. ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. СПб., 1999. – 201 с.

248. Брестлер П.И. Оптические абсорбционные газоанализаторы и их применение. - Л.: Энергия, 1980. – 162 с.

249. Селиванов М.Н., Фридман А.Э., Кудряшова Ж.Ф. Качество измерений. Метрологическая справочная книга. Л.: Лениздат, 1987. –295с.

250. Р 1323565.2.002-2022. Рекомендации по стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Алгоритмы построения градуировочных

характеристик средств измерений состава веществ и материалов и оценивание их погрешностей (неопределенностей). Оценивание погрешности (неопределенности) линейных градуировочных характеристик при использовании метода наименьших квадратов. [Электронный ресурс]. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1300739796>. – Режим доступа: для авториз. пользователей.

251. ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73). Азот газообразный и жидкий. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3, с Поправками N 1, 2) : государственный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден постановлением Госстандарта СССР от 25.07.1974 N 1773 : Неэквивалентен (NEQ) ISO 2435:1973 / введен впервые : дата введения 1976-01-01. – М.: Стандартиформ, 2007. – 18 с. – Текст: непосредственный.

252. ГОСТ Р 51673-2000. Водород газообразный чистый. Технические условия : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден постановлением Госстандарта России от 28.11.2000 N 318-ст : введен впервые : дата введения 2002-01-01. / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Научно-исследовательский институт химического машиностроения" (ФГУП НИИХИММАШ), Закрытым акционерным обществом "Научно-техническое агентство "Наука"" (ЗАО НТА "Наука"), Акционерным обществом "Государственный институт азотной промышленности" (АО "ГИАП"). – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – III, 7 с. – Текст: непосредственный.

253. ГОСТ 8050-85. Двуокись углерода газообразная и жидкая. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, с Поправкой) : Государственный стандарт союза ССР : издание официальное : утвержден постановлением Госстандарта СССР от 29.07.1985 N 2423 : Неэквивалентен (NEQ) ISO 2435:1973 / введен взамен ГОСТ 8050-76 : дата введения 1987-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1995 – 24 с. – Текст: непосредственный.

254. ГОСТ 2918-79. Ангидрид сернистый жидкий технический. Технические условия (с Изменениями N 1, 2) : Государственный стандарт союза ССР : издание официальное : утвержден постановлением Госстандарта СССР от 19.02.1979 N 621 : / введен впервые: дата введения 1980-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1987 – 15 с. – Текст: непосредственный.

255. ГОСТ 25070-2013. Этилен. Технические условия (с Поправкой) : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден приказом Росстандарта от 22.11.2013 N 1912-ст / введен взамен ГОСТ 25070-87 : дата введения 2015-01-01. / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ" (ФГУП "ВНИЦСМВ") и Обществом с ограниченной ответственностью "ВНИИОС-наука" (ООО "ВНИИОС-наука"). – М.: Стандартиформ, 2019.– II, 6 с. – Текст: непосредственный.

256. ГОСТ 5457-75. Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3) : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден постановлением Госстандарта СССР от 16.04.1975 N 964 / введен взамен ГОСТ 5.2203-74, ГОСТ 5457-60 : дата введения 1977-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003 – 12 с. – Текст: непосредственный.

257. ГОСТ 14022-88. Водород фтористый безводный. Технические условия : Государственный стандарт союза ССР : издание официальное : утвержден постановлением Госстандарта СССР от 21.12.1988 N 4383 : введен взамен ГОСТ 14022-78 : дата введения 1990-01-01. / разработан Министерством химической промышленности СССР – М.: Издательство стандартов, 1989 – 25 с. – Текст: непосредственный.

258. ГОСТ 5955-75. Реактивы. Бензол. Технические условия (с Изменениями N 1, 2) : Государственный стандарт союза ССР : издание официальное : утвержден постановлением Госстандарта СССР от 12.02.1975 N 408 : введен впервые : дата введения 1975-03-01. / разработан Министерством химической промышленности СССР – М.: Издательство стандартов, 1994 – 14 с. – Текст: непосредственный.

259. Колобова, А.В. Обеспечение метрологической прослеживаемости стандартных образцов состава газовых смесей // Измерительная техника. - - 2024. - N 1. - С. 61-66. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2024-1-61-66>

260. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. - [Электронный ресурс]. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry> (дата обращения 24.06.2005).

261. ГОСТ 8.061–24. Государственная система обеспечения единства измерений. Содержание и построение поверочных схем : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 07.06.2024 N 751-ст : введен взамен ГОСТ 8.061–80 : дата введения 2024-09-30 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: ФГБУ "РСТ", 2025. – II, 14 с. – Текст: непосредственный.

262. Рабинович С.Г. Погрешности измерений. Л.: Энергия, 1978. – 262 с.

263. ISO 80000-9:2019. Quantities and units. Part 9: Physical chemistry and molecular physics. [Электронный ресурс] /ISO/ – 2019. – URL: <https://www.iso.org/obp/ui/ru/#iso:std:iso:80000:-9:ed-2:v1:en>

264. Российская Федерация. Постановления Правительства РФ. Об эталонах единиц величин, используемых в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений (с изменениями на 21 октября 2019 года). Постановление Правительства РФ от

23.09.2010 N 734 // [Электронный ресурс]. Официальный интернет-портал правовой информации www.pravo.gov.ru, 15.03.2019, N 0001201903150011. – URL: http://pravo.gov.ru/proxy/ips/?docbody=&link_id=19&nd=102141572&ysclid=mcd4tu2lp0180173017 (дата обращения 24.06.2025).

265. ГОСТ 8.401-80. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Классы точности средств измерений. Общие требования : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие постановлением Госстандарта СССР от 12.11.1980 N 5320 : введен взамен ГОСТ 13600-68 : дата введения 1981-07-01. – М.: Стандартиформ, 2010. – 10 с. – Текст: непосредственный.

266. ISO 7504:2015. Gas analysis – Vocabulary. [Электронный ресурс] /ISO/ – 2021. – URL: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:7504:ed-3:v1:en>

267. Колобова, А.В. Особенности применения стандартных образцов – имитаторов для метрологического обеспечения газоаналитических средств измерений / А.В. Колобова, Л.А. Конопелько, Т.Б. Соколов, О.В. Фатина // Эталоны. Стандартные образцы. - 2023. - Т. 19. - N 3. - С. 55-64. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-3-55-64>

268. Конопелько, Л.А. Газовые смеси как стандартные образцы состава / Л.А. Конопелько, А.В. Колобова, Г.Р. Нежиховский, О.В. Анистратов // Стандартные образцы. - 2015. - N 2. - С. 55-60.

269. Экспериментальные исследования по приготовлению и аттестации СО нового типа с улучшенными метрологическими характеристиками: отчет о НИР/Конопелько Л.А. и др. – Санкт-Петербург: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2016. – 22 с.

270. ФР.1.31.2025.50396. МИ ВЭТ ГР. Методика измерений молярной доли компонентов в газовых и газожидкостных смесях, приготавливаемых гравиметрическим методом на вторичном эталоне единицы молярной доли компонентов в газовых смесях : Свидетельство об аттестации 2249/242-(RA.RU.314707)-2024 // [Электронный ресурс] Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации : официальный сайт www.fgis.gost.ru. – 2024. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/1423273> (дата обращения 24.06.2025).

271. ФР.1.31.2025.50395. МИ ВЭТ ЧГ. «Методика измерений молярной доли примесей в чистых газах на вторичном эталоне единицы молярной доли: Свидетельство об аттестации 2248/242-(RA.RU.314707)-2024 // [Электронный ресурс] Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации : официальный сайт www.fgis.gost.ru. – 2024. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/1423272> (дата обращения 24.06.2025).

272. ФР.1.31.2019.34785. ВЭТ 154-0-9-2019 МИ2. Методика измерений молярной доли компонентов в газовых смесях, приготовленных гравиметрическим методом на Вторичном эталоне единицы молярной доли компонентов в газовых смесях в диапазоне 0,0001 % – 99,9999 % : Свидетельство об аттестации 1079/242-(RA.RU.310494)-2019 // [Электронный ресурс] Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации : официальный сайт www.fgis.gost.ru. – 2019. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/707675> (дата обращения 24.06.2025)

273. ФР.1.31.2024.49650. МИ 06. Методика измерений молярной доли компонентов в стандартных образцах состава газовых смесей оптико-акустическим, магнитомеханическим, электрохимическим и сорбционным методами : Свидетельство об аттестации 2234/242-(RA.RU.314707)-2024 // [Электронный ресурс] Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации : официальный сайт www.fgis.gost.ru. – 2024. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/1421064> (дата обращения 24.06.2025).

274. ФР.1.31.2024.49649. МИ 05. Методика измерений молярной доли компонентов в стандартных образцах состава газовых смесей оптико-абсорбционным, ИК-Фурье спектрометрическим, хемилюминесцентным и флуоресцентным методами : Свидетельство об аттестации 2231/242-(RA.RU.314707)-2024 // [Электронный ресурс] Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации : официальный сайт www.fgis.gost.ru. – 2024. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/1421063> (дата обращения 24.06.2025).

275. ФР.1.31.2024.49073. МИ 04. «Методика измерений молярной доли компонентов в стандартных образцах состава газовых и газожидкостных смесей газохроматографическим методом : Свидетельство об аттестации 2224/242-(RA.RU.314707)-2024 // [Электронный ресурс] Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации : официальный сайт www.fgis.gost.ru. – 2024. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/1418900> (дата обращения 24.06.2025).

276. ФР.1.31.2024.48525. РЭ 154-10-2023 МИ. Методика измерений молярной доли компонентов природного газа в стандартных образцах состава газовых смесей в баллонах под давлением с помощью комплекса аналитической аппаратуры рабочего эталона 1 разряда единицы молярной доли компонентов природного газа в диапазоне значений от 0,0010 % до 5,0 % : Свидетельство об аттестации 2217/242-(RA.RU.310494)-2024 // [Электронный ресурс] Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации : официальный сайт www.fgis.gost.ru. – 2024. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/1416415> (дата обращения 24.06.2025).

277. ФР.1.31.2023.45872. ПГСК2.959.010 МИ. Методика измерений объёмной доли метана в стандартных образцах состава газовых смесей в баллонах под давлением с помощью хроматографа газового «Кристалл 2000М», входящего в состав рабочего эталона 1 разряда единицы объёмной доли метана в газовых смесях в диапазоне значений от 0,10 % до 5 % : Свидетельство об аттестации 2174/242-(RA.RU.310494)-2023 // [Электронный ресурс] Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации : официальный сайт www.fgis.gost.ru. – 2023. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/1408523> (дата обращения 24.06.2025).

278. ФР.1.31.2016.22976. Смеси газовые поверочные – стандартные образцы состава. Объемная доля окиси углерода. Методика измерений методом газовой хроматографии. МВИ № 94-16-2015 : Свидетельство об аттестации 293/01.00144-2011/94-16-2015 // [Электронный ресурс] Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации : официальный сайт www.fgis.gost.ru. – 2015. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/298575> (дата обращения 24.06.2025).

279. ФР.1.31.2016.22977. Смеси газовые поверочные – стандартные образцы состава. Объемная доля водорода. Методика измерений методом газовой хроматографии. МВИ № 94-17-2015 : Свидетельство об аттестации 292/01.00144-2011/94-17-2015 // [Электронный ресурс] Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации : официальный сайт www.fgis.gost.ru. – 2015. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/298576> (дата обращения 24.06.2025).

280. ФР.1.31.2016.22978. Смеси газовые поверочные – стандартные образцы состава. Объемная доля метана. Методика измерений методом газовой хроматографии. МВИ № 94-18-2015 : Свидетельство об аттестации 291/01.00144-2011/94-18-2015 // [Электронный ресурс] Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации : официальный сайт www.fgis.gost.ru. – 2015. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/298577> (дата обращения 24.06.2025).

281. ФР.1.31.2016.22979. Смеси газовые поверочные – стандартные образцы состава. Объемная доля пропана. Методика измерений методом газовой хроматографии. МВИ № 94-19-2015 : Свидетельство об аттестации 290/01.00144-2011/94-19-2015 // [Электронный ресурс] Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации : официальный сайт www.fgis.gost.ru. – 2015. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/298578> (дата обращения 24.06.2025).

282. ФР.1.31.2016.22980. Смеси газовые поверочные – стандартные образцы состава. Объемная доля двуокиси углерода. Методика измерений методом газовой хроматографии. МВИ № 94-20-2015 : Свидетельство об аттестации 294/01.00144-2011/94-20-2015 // [Электронный

ресурс] Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации : официальный сайт www.fgis.gost.ru. – 2015. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/298579> (дата обращения 24.06.2025).

283. ФР.1.31.2016.22982. Смеси газовые поверочные – стандартные образцы состава. Объемная доля кислорода. Методика измерений методом газовой хроматографии. МВИ № 94-21-2015 : Свидетельство об аттестации 295/01.00144-2011/94-21-2015 // [Электронный ресурс] Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации : официальный сайт www.fgis.gost.ru. – 2015. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/298580> (дата обращения 24.06.2025).

284. ФР.1.31.2016.22983. Смеси газовые поверочные – стандартные образцы состава. Объемная доля аргона и азота. Методика измерений методом газовой хроматографии. МВИ № 94-22-2015 : Свидетельство об аттестации 296/01.00144-2011/94-22-2015 // [Электронный ресурс] Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации : официальный сайт www.fgis.gost.ru. – 2015. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/298581> (дата обращения 24.06.2025).

285. Приказ Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 11.02.2020 № 456. "Об утверждении требований к содержанию и построению государственных поверочных схем и локальных поверочных схем, в том числе к их разработке, утверждению и изменению, требований к оформлению материалов первичной аттестации и периодической аттестации эталонов единиц величин, используемых в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, формы свидетельства об аттестации эталона единицы величины, требований к оформлению правил содержания и применения эталона единицы величины, формы извещения о непригодности эталона единицы величины к его применению". Зарегистрирован 24.08.2020 № 59419 // [Электронный ресурс]. Официальный интернет-портал правовой информации www.pravo.gov.ru, 03.02.2021, N 0001202102030022 – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202008250060?ysclid=mcd4lglv46350310302> (дата обращения 24.06.2025).

286. ФР.1.31.2021.39003. 01-2020 МИ. Рабочий эталон 1-го разряда единицы молярной доли компонентов природного газа РЭ 154-1-45-2017. Методика измерений молярной доли компонентов природного газа в диапазоне от 0,0005 % до 99,3 % : Свидетельство об аттестации 2086/242-(RA.RU.310494)-2020 // [Электронный ресурс] Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации : официальный сайт www.fgis.gost.ru. – 2020. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/1385784> (дата обращения 24.06.2025).

287. ADR 2023 - Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road // [Электронный ресурс]. Официальный сайт – URL: <https://unece.org/transport/standards/transport/dangerous-goods/adr-2023-agreement-concerning-international-carriage> (дата обращения 24.06.2025).

288. ГОСТ ISO/IEC 17025–2019. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 15.07.2019 N 385-ст : идентичен (IDT) ISO/IEC 17025:2017 : введен взамен ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 : дата введения 2019-09-01 / разработан Республиканским унитарным предприятием "Белорусский государственный центр аккредитации" (Государственное предприятие "БГЦА"). – М.: Стандартиформ, 2021. – VI, 26 с. – Текст: непосредственный.

289. ГОСТ Р ИСО 17034-2021. Общие требования к компетентности производителей стандартных образцов : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден приказом Росстандарта от 06.10.2021 N 1074-ст : идентичен (IDT) ISO 17034:2016 : введен впервые : дата введения 2021-01-01 / подготовлен Федеральным автономным учреждением "Национальный институт аккредитации" (ФАУ НИА) совместно с УНИИМ - филиал ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева". – М.: ФГБУ "РСТ", 2021. – IV, 24 с. – Текст: непосредственный.

290. ГОСТ ISO/IEC 17043–2013. Оценка соответствия. Основные требования к проведению проверки квалификации : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 22.11.2013 N 1941-ст : Идентичен (IDT) ISO ISO/IEC 17043:2010 / введен взамен ГОСТ Р 8.692-2009 : дата введения 2015-03-01 / подготовлен Республиканским унитарным предприятием "Белорусский государственный институт метрологии" (БелГИМ) и Федеральным государственным унитарным предприятием "Уральский научно-исследовательский институт метрологии" (ФГУП "УНИИМ"). – М.: Стандартиформ, 2020. – V, 34 с. – Текст: непосредственный.

291. ISO/IEC 17043:2023. Conformity assessment – General requirements for the competence of proficiency testing providers. [Электронный ресурс] /ISO/ – 2023. – URL: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso-iec:17043:ed-2:v1:en>

292. ГОСТ Р 8.776-2011. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден приказом Росстандарта от 13.12.2011 N 1121-ст : введен впервые : дата введения 2013-03-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-

исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартинформ, 2019. – III, 16 с. – Текст: непосредственный.

293. ГОСТ Р 51901.12-2007. Менеджмент риска. Метод анализа видов и последствий отказов : национальный стандарт Российской федерации.: утверждён и введён в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2007 г. N 572-ст: введён впервые : дата введения 2008-09-01. / подготовлен Открытым акционерным обществом "Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем" (ОАО "НИЦ КД") и Техническим комитетом по стандартизации ТК 10 "Перспективные производственные технологии, менеджмент и оценка рисков" на основе собственного аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 4 – М. Стандартинформ, 2008. – 40с.

294. Российская метрологическая энциклопедия, «Лики России», Санкт-Петербург, 2001. - 839 с.

295. Конопелько, Л.А. Развитие международных ключевых сличений в области химико-аналитических измерений / Л.А. Конопелько, Ю.А. Кустиков, М.В. Окрепилов, А.В. Колобова, П.В. Мигаль, А.И. Крылов, М.С. Вонский, Я.К. Чубченко, О.В. Ефремова, Е.В. Кулябина, В.И. Добровольский, А.Ю. Михеева // Измерительная техника. - 2021. - N 7. - С. 65-72. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-7-65-72>

296. Колобова А.В., Конопелько Л.А., Ананьин В.Н., Ивлев С.А., Ключец А.С. Сличения эталона единиц молярной доли водорода, оксида углерода, метана, кислорода в азоте с государственным первичным эталоном России // Метрология и приборостроение. Госстандарт Республики Беларусь, БелГИМ. РБ.: 2004. – №3(26). – С. 6-11.

297. CCQM-GAWG strategy for comparisons and CMC claims, CCQM GAWG/19-41/Электронный ресурс/ <https://www.bipm.org/documents/20126/48189733/working-document-ID-5996/cb9b0d3f-c56f-ecel1-177f-72a2ee0f4709>

298. CCQM-GAWG guidance for designing model 1 and model 2 key comparisons, CCQM GAWG/24-01 /Электронный ресурс/ <https://www.bipm.org/documents/20126/219101893/GAWG-24-01-Designing+model+1+and+model+2+key+comparisons+16-03-2024/083c0396-0883-6f82-7ad4-85908f82cde7>

299. Rhoderick G.C. et. al. Stability of gaseous volatile organic compounds contained in gas cylinders with different internal wall treatments. Elementa / 2019. DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.366>

300. Конопелько, Л.А. Эталонные газовые смеси формальдегида в азоте: приготовление динамическим гравиметрическим методом / Л.А. Конопелько, О.В. Ефремова,

Р.Л. Кадис, А.Ю. Климов, А.В. Колобова, А.В. Мальгинов, Я.К. Чубченко // Измерительная техника. - 2019. - N 10. - С. 61-67. DOI: 10.32446/0368-1025it.2019-10-61-67

301. Lee J. International comparison CCQM-K84: Carbon monoxide in synthetic air at ambient level / Jeongsoon Lee, Dongmin Moon, Jinbok Lee, Jeongsik Lim, Brad Hall, Paul Novelli, Paul J. Brewer, Michael Miller, Arul Murugun, Marta Doval Minarro, Han Qiao, Hu Shuguo, L. A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, V.V. Pankratov, I.I. Wasserman, S.V. Zav'yalov, O.V. Efremova, M.V. Pavlov, Gerald Mitchell, Frank Guenther, Jari Walden, Nobuyuki Aoki, Takuya Shimosaka, Mace Tatiana, F Lagler and Annette Borowiak // Metrologia. - 2017. – V. – 54. - N 1A. - P. 08016.

302. Flores E. International comparison CCQM-K82: Methane in air at ambient level (1800 to 2200) nmol/mol / Edgar Flores, Joële Viallon, Tiphaine Choteau, Philippe Moussay, Robert I Wielgosz, Namgoo Kang, Byung Moon Kim, Ewelina Zalewska, Adriaan (A M H) van der Veen, Leonid Konopelko, Hai Wu, Qiao Han, George Rhoderick, Franklin R Guenther, Takuro Watanabe, Takuya Shimosaka, Kenji Kato, Brad Hall and Paul Brewer // Metrologia. - 2015. – V. – 52. - N 1A. - P. 08001.

303. Konopelko L.A. COOMET.QM-S2 (COOMET project 556/RU/12): Comparison of primary standard gas mixtures: gravimetry production of CH₄ in synthetic air (100 µmol/mol) / L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, V.V. Pankratov, M.V. Bednova, O.V. Efremova et al // Metrologia. - 2014. – V. – 51. - N 1A. - P. 08002.

304. Zhou Z. International comparison CCQM-K101: Oxygen in nitrogen—a track B comparison and that the matrix contains argon / Z. Zhou, Q. Han, D. Wang, T. Macé, H. Kipphardt, M. Maiwald, D. Tuma, S. Uehara, D. Akima, T. Shimosaka, J. Jung, S. –H. Oh, A. van der Veen, J. I. T. van Wijk, P. R. Ziel, L. Konopelko, M. Valkova, David M. Mogale, A. Botha, P. Brewer, A. Murugan, M. Doval Minarro, M. Miller, F. Guenther and M. E. Kelly // Metrologia. - 2016. – V. – 53. - N 1A. - P. 08013.

305. Konopelko L.A. COOMET.QM-S3 (coomet project № 608/RU/13) Comparison of primary standard gas mixtures: gravimetric production of carbon monoxide in nitrogen (3 µmol/mol) / L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, V.V. Pankratov, A.A. Pankov, O.V Efremova, C.R. Augusto, A.L. Fioravante, C.C. Ribeiro, et al //Metrologia. - 2016. – V. – 53. - N 1A. - P. 08003.

306. Konopelko L.A. COOMET.QM-S5 (COOMET project no 576/RU/12) "Supplementary comparison of national standards in the field of analysis of gas mixtures containing CO₂, CO, C₃H₈ in nitrogen ("automotive" gas mixtures)" / L.A. Konopelko, A.V. Kolobova, M.S. Rozhnov, D.M. Melnyk, P.V. Petryshyn, S.A. Shpilnyi, S.E. Iakubov, N.V. Bakovec, A.S. Kluchits, H. Kipphardt, V.V. Aleksandrov // Metrologia. - 2016. – V. – 53. - N 1A. - P. 08004.

307. Lim J. S. International comparison CCQM-K113: Noble gas mixture / J.S. Lim, J. Lee, D. Moon, J. Tshilongo, H. Qiao, H. Shuguo, Zh. Tiqiang, M.E. Kelley, G.C. Rhoderick, L.A. Konopelko,

A.V. Kolobova, I. I. Vasserman, S.V. Zavyalov, E.V. Gromova, O.V. Efremova // *Metrologia*. - 2017. – V. – 54. - N 1A. - P. 08017.

308. Konopelko L.A. COOMET.QM-S3.2015 (COOMET project no 664/RU/14): Atmospheric air pollutants: CO in Nitrogen, 5 $\mu\text{mol/mol}$ / L A Konopelko, V V Pankratov, A A Pankov, B V Ivahnenko, O V Efremova, N V Bakovec, A M Mironchik and V V Aleksandrov // *Metrologia*. - 2017. – V. – 54. - N 1A. - P. 08001.

309. Flores E. CCQM-K120: Carbon dioxide at background and urban level) / E. Flores, J. Viallon, T. Choteau, Ph. Moussay, F. Idrees, R. I Wielgosz, J. Lee, E. Zalewska, G. Nieuwenkamp, A.van der Veen, L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, Y.K. Chubchenko, O.V. Efremova at al // *Metrologia*. - 2019. – V. – 56. - N 1A. - P. 08001.

310. Konopelko L.A. Key comparison COOMET.QM-K120: "Carbon dioxide in air at urban level (480–800) $\mu\text{mol/mol}$ " / L. Konopelko, A. Kolobova, I. Chubchenko, O. Efremova, M. Rozhnov, D. Melnyk, S. Kisel, O. Levbarg, S. Shpilnyi, S. Yakubov, A. Mironchik, V. Aleksandrov, F. M. Kai, T. Y. Wu, J. Fang, Y. Cui, J. Mou and W. Liu // *Metrologia*. - 2023. – V. – 60. - N 1A. - P. 08005.

311. Van der Veen A. M. H. International comparison CCQM-K3.2019: Automotive exhaust gases / A. M H van der Veen, E.T Zalewska, J. I T van Wijk, M. Kobayashi, D. Akima, Sh. Uehara, A. L Fioravante, C. R Augusto, C. C Ribeiro, V. Silva, F. Dias, A. Botas, C. Costa, J. Lee, J. Lee, J. Lim, H.-K. Bae, N. Kang, Ch. E Cecelski, K. J Harris, W. R Miller Jr, J. Carney, J. Tshilongo, N. G Ntsasa, M. I Jozela, N. Leshabane, P. Mohweledi Marebane, D. R Worton, E. B. Mussell Webber, S. Moreno, P.J. Brewer, L.A. Konopelko, A.V. Kolobova, V.V. Pankratov, O.V. Efremova // *Metrologia*. - 2023. – V. – 60. - N 1A. - P. 08008.

312. Cecelski Ch.E. Key comparison. International comparison CCQM-K10.2018: BTEX in nitrogen at 5 nmol mol^{-1} / Ch.E. Cecelski, G.C. Rhoderick, A.M. Possolo, J. Carney, M. Vokoun, J. Privoznikova, S. Lee, Ji. H. Kang, Y. Doo Kim, D. Ho Kim, T. Macé, Ch. Sutour, C. Pascale, N. Ntsasa, J. Tshilongo, M. Jozela, N. Leshabane, G. Lekoto, D.R. Worton, P.J. Brewer, F. Farrow-Dunn, S. Moreno, Klaus W., V. Stummer, L.A. Konopelko, A.V. Kolobova, Y.A. Kustikov, A.Y. Klimov at al // *Metrologia*. - 2022. – V. – 59. - N 1A. - P. 08003.

313. Van Wijk J. I. T. Euramet comparison for ethanol in nitrogen: EURAMET.QM-K4.1 / J. I. T. van Wijk, R. M. Wessel and A. M. H. van der Veen // // *Metrologia*. - 2011. – V. – 48. - N 1A. - P. 08009.

314. Konopelko L.A. COOMET.QM-S1 (COOMET project no 483/RU/09): Supplementary comparison of primary standard gas mixtures: nitrogen monoxide in nitrogen (50 $\mu\text{mol/mol}$) / L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, N.B. Shor, O.V. Efremova, M.S.

Rozhnov, D.M. Melnyk, V.G. Kozia, S.A. Shpilnyi, P.V. Petryshyn, S.E. Iakubov et al. // *Metrologia*. - 2014. – V. – 51. - N 1A. - P. 08001.

315. Brown Andrew S. Final report on CCQM-K93: Preparative comparison of ethanol in nitrogen / Andrew S Brown, Martin J T Milton, Chris Brookes, Gergely M Vargha, Michael L Downey, Shenji Uehara, Cristiane Rodrigues Augusto, Andreia de Lima Fioravante, Denise Gonçalves Sobrinho, Florbela Dias, Jin Chun Woo, Byung Moon Kim, Jin Seog Kim, Tatiana Mace, Judit Tóthné Fükö, Han Qiao, Frank Guenther, Jerry Rhoderick, Lyn Gameson, Angelique Botha, James Tshilongo, Napo G Ntsasa, Miroslava Val'ková, Zuzana Durisova, Yuri Kustikov, Leonid Konopelko, Olga Fatina and Rob Wessel // *Metrologia*. - 2013. – V. – 50. - N 1A. - P. 08025.

316. Viallon J. Final report on ongoing key comparison BIPM.QM-K1: Ozone at ambient level, comparison with VNIIM (June 2014) / Joële Viallon, Philippe Moussay, Faraz Idrees, Robert Wielgosz, Leonid Konopelko and Yuri Kustikov // *Metrologia*. - 2015. – V. – 52. - N 1A. - P. 08010a.

317. Konopelko L.A. COOMET.QM-K93 (COOMET 615/RU/13): Key comparison in the field of measuring of the ethanol amount fraction in nitrogen (120 $\mu\text{mol/mol}$) / L. A. Konopelko, O. V. Efremova, O. V. Fatina, A. A. Orshanskaia, M. S. Rozhnov, D. M. Melnyk and P. V. Petryshyn // *Metrologia*. - 2016. – V. – 53. - N 1A. - P. 08005.

318. Viallon J. CCQM-K137, Nitrogen monoxide (NO) in nitrogen // J. Viallon, E. Flores, F. Idrees, P. Moussay, R. I. Wielgosz, S. H. Oh, S. Lee, B. M. Kim, G. Nieuwenkamp, A. Van der Veen, O. V. Efremova, L. A. Konopelko, Y. A. Kustikov, A. V. Kolobova, H. Shuguo, J. Carney, M. E. Kelley, G. C. Rhoderick, J. T. Hodges, S. Uehara, D. Akima, P. Brewer, D. Worton, S. Van Aswegen, T. Macé, D. Smeulders, J. Fükö, N. Ntsasa, N. Leshabane, K. Ramahala, J. Tshilongo, D. Cieciora, T. Shimosaka and N. Matsumoto // *Metrologia*. - 2020. – V. – 57. - N 1A. - P. 08001.

319. Wu H. APMP.QM-S13: Nitrous oxide in nitrogen (1000 $\mu\text{mol/mol}$) / H. Wu, H. Ma, D. Wang, J. Lim, J. Lee, D. Moon, D. Akima, M. Kobayashi, Sh. Uehara, H.-W. Liu, Ch.-K. Huang, T.-Y. Lin, J. Tshilongo, D. Mogale, S. Lushozi, B. Laongsri, A. Wongjuk, D. Soni, P. Johri, Sh. G. Aggarwal, Kh. Singh, S. Bhat, L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, V.V. Pankratov, B.V. Ivakhnenko, O.V. Efremova // *Metrologia*. - 2021. – V. – 58. - N 1A. - P. 08019.

320. Viallon J. Key comparison CCQM-K68.2019: Nitrous oxide (N₂O) in air, ambient level, final report / J. Viallon, T. Choteau, E. Flores, F. Idrees, P. Moussay, R. I. Wielgosz, J. S. Lim, Jeongsoon Lee, Jinbok Lee, Dongmin Moon, J. I. T. van Wijk, S. Persijn, A. M. H. van der Veen, O. V. Efremova, L. Konopelko, Y. Kustikov, A. Kolobova, A. Klimov, Z. Bi, C. Cecelski, J. Carney, B. Toman, A. Possolo, B. Hall, P. Brewer, D. Worton, K. Saarnio, H. Aaltonen, J.Tshilongo, D. Mphara Mogale, G. Mphaphuli and P. Mohweledi Marebane // *Metrologia*. - 2023. – V. – 60. - N 1A. - P. 08011.

321. Kim J.S. International Comparison CCQM-K15: Emission level of CF₄ and SF₆ / Jin Seog Kim, Dong Min Moon, Kenji Kato, Leonid A. Konopelko, Yury A. Kustikov, Franklin R. Guenther and George Rhodrick // *Metrologia*. - 2006. – V. – 43. - N 1A. - P. 08009.
322. Guenther F.R. International comparison CCQM-K76: Sulfur dioxide in nitrogen / Franklin R Guenther, Michael E Kelley, Gerald D Mitchell, Manuel de Jesús Avila Salas, Jorge Koelliker Delgado, Francisco Rangel Murillo, Victor M Serrano Caballero, Alejandro Pérez Castorena, Uehara Shinji, Dariusz Ciecior // *Metrologia*. - 2011. – V. – 48. - N 1A. - P. 08015.
323. Kim Y-D. Final report on international key comparison APMP.QM-K41: 10 µmol/mol hydrogen sulfide in nitrogen / Yong-Doo Kim, Gwi-Suk Heo, Sangil Lee, Qiao Han, Hai Wu, Leonid A. Konopelko, Yury A. Kustikov, Andrey V. Malginov, Elena V. Gromova, Vladimir V. Pankratov // *Metrologia*. - 2014. – V. – 51. - N 1A. - P. 08012.
324. Konopelko L.A. Key comparison Final report on COOMET.QM-K76 (COOMET project no 484/RU/09): Key comparison of primary standard gas mixtures: SO₂ in nitrogen (100 µmol/mol) / L. A. Konopelko, Y. A. Kustikov, A. V. Kolobova, N. B. Shor, O. V. Efremova, M. S. Rozhnov, D. M. Melnyk, V. G. Kozia, S. A. Shpilnyi, P. V. Petryshyn, S. E. Iakubov, A. S. Kluchits, V. N. Ananyin, A. M. Mironchik, M. V. Mokhnach, M. Valkova, V. Stovcik // *Metrologia*. - 2014. – V. – 51. - N 1A. - P. 08003.
325. Lee S. International key comparison CCQM-K94: 10 µmol/mol dimethyl sulfide in nitrogen) / S. Lee, G.S. Heo, Y. Kim, S. Oh, Q. Han, H. Wu, L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, O.V. Efremova, V.V. Pankratov, M.V. Pavlov, L.P. Culleton, A.S. Brown, C. Brookes, J. Li, P.R. Ziel, A.M.H. Van Der Veen // *Metrologia*. - 2016. – V. – 53. - N 1A. - P. 08002.
326. Lee S. Key comparison. International comparison CCQM-K165: Dimethyl sulfide in nitrogen at 5 nmol mol⁻¹ / S. Lee, J. H. Kang, Y. D. Kim, D. H. Kim, J. Jung, H. Ma, H. Wu, S. Bartlett, D. Worton, A. Murugan, P. J. Brewer, L. A. Konopelko, A. V. Kolobova, A. V. Malginov, Y. G. Dobryakov, V. V. Pankratov, O. V. Efremova // *Metrologia*. - 2022. – V. – 59. - N 1A. - P. 08011.
327. Brewer P.J. International comparison CCQM-K119: Liquefied petroleum gas. / P. J. Brewer, M. L. Downey, E. Atkins, R. J. C. Brown, A. S. Brown, E. T. Zalewska, A. M. H. van der Veen, D. E. Smeulders, J. B. McCallum, R. T. Satumba, Y. D. Kim, N. Kang, H. K. Bae, J. C. Woo, L. A. Konopelko, T. A. Popova, A. V. Meshkov, O. V. Efremova and Y. Kustikov // *Metrologia*. - 2018. – V. – 55. - N 1A. - P. 08004.
328. Konopelko L.A. COOMET.QM-S4 (coomet project № 622/RU/13): C₂-C₅ components in mixtures of liquified hydrocarbons / L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, A.V. Meshkov, O.V. Efremova, M. Rozhnov, D. Melnyk, S. Kisel, O. Levbarg, S. Shpilnyi, S. Yakubov, A. M. Mironchik, M. V. Mokhnach, V. N. Ananyin // *Metrologia*. - 2019. – V. – 56. - N 1A. - P. 08014.

329. Nieuwenkamp G. International comparison CCQM-K77: Refinery gas / G. Nieuwenkamp, R.M. Wessel, A. M. H. van der Veen, P. R. Ziel, Qiao Han, Dirk Tuma, Jin-Chun Woo, Judit Tóthné Fuko, Nagyné Szilágyi, Tamás Büki, L. A. Konopelko, Y. A. Kustikov, T. A. Popova, V. V. Pankratov, M. N. Pir, E. V. Nazarov, L. V. Ehvalov, A. U. Timofeev, T. A. Kuzmina, A. V. Meshkov, Miroslava Valkova, Viliam Pätoprstý, Michael Downey, Gergely Vargha, Andrew Brown and Martin Milton // *Metrologia*. - 2012. – V. – 49. - N 1A. - P. 08003.

330. Van der Veen A. M. H. International comparison CCQM-K111: Propane in nitrogen / A.M. H van der Veen, J.W. van der Hout, P.R. Ziel, R.J. Oudwater, A.L. Fioravante, C.R. Augusto, M. C. Brum, Sh.Uehara, D. Akima, H. KilBae, N. Kang, J.-Ch. Woo, Ch.ELiaskos, G.C. Rhoderick, M. Jozela, J. Tshilongo, N.G. Ntsasa, A. Botha, P.J Brewer, A. S Brown, S. Bartlett, M. L Downey, L.A. Konopelko, A.V. Kolobova, A.A. Pankov, A.A. Orshanskaya, O.V. Efremova // *Metrologia*. - 2017. – V. – 54. - N 1A. - P. 08009.

331. Van der Veen A. M. H. International comparison CCQM-K112: Biogas / Adriaan M H van der Veen, Ewelina T Zalewska, Deborah R van Osselen, Teresa E Fernández, Concepción Gómez, Jan Beránek, Rutger J Oudwater, Denise C Sobrinho, Mariana C Brum, Cristiane R Augusto, Judit Fükö, Tamás Büki, Zsófia Nagyné Szilágyi, Paul J Brewer, Michael L Downey, Richard J C Brown, Miroslava Valkova, Zuzana Durisova, Karine Arrhenius, Bertil Magnusson, Haleh Yaghooby, Tanil Tarhan, Erinc Engin, L. A. Konopelko, T. A. Popova, M. N. Pir and O.V. Efremova // *Metrologia*. - 2020. – V. – 57. - N 1A. - P. 08011.

332. Konopelko L.A. COOMET.QM-K111: Propane in nitrogen, 1000 $\mu\text{mol/mol}$ / L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, V.V. Pankratov, A.A. Pankov, O.V. Efremova, M.S. Rozhnov, D.M. Melnyk, P.V. Petryshyn, O.S. Levbarg, S.P. Kisel, S.A. Shpilnyi, S.Ye. Yakubov, N.V. Bakovec, A.M. Mironchik, V.V. Aleksandrov // *Metrologia*. - 2017. – V. – 54. - N 1A. - P. 08023.

333. Van der Veen A. M. H. International comparison CCQM-K118: Natural gas / A. M. H. van der Veen, E.T. Zalewska, H. Kipphardt, R.R. Beelen, D. Tuma, M. Maiwald, J. Fükö, T. Büki, Z.Nagyné Szilágyi, J. Beránek, D. Cieciora, G. Ochman, P. Kolasiński, M. Garnuszek, A. Lis, N. Kang, H.-K. Bae, D.-M. Moon, S. Lee, H. Wu, H.Ma, Q. Han, D. ESmeulders, J. BMcCallum, R. Satumba, T. Shimosaka, T. Watanabe, N. Matsumoto, J.Tshilongo, D. MpharaMogale, M. Jozela, L. PCulleton, A. Morris, N.Shah, A. Murugan, P. JBrewer, R. JCBrown, M. Val'ková, T. Tarhan, E. Engin, L.A. Konopelko, Yu.A. Kustikov, A.V. Kolobova, V.V. Pankratov et al // *Metrologia*. - 2022. – V. – 59. - N 1A. - P. 08017.

334. Viallon J. CCQM-K90: Formaldehyde in nitrogen, 2 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ Final report / J. Viallon, Edgar Flores, Faraz Idrees, Philippe Moussay, Robert Ian Wielgosz, D. Kim, Y. D. Kim, S. Lee, S. Persijn, L. A. Konopelko, Y. A. Kustikov, A. V. Malginov, I. K.Chubchenko, A. Y. Klimov, O.

V. Efremova, Z. Zhou, A. Possolo, T. Shimosaka, P. Brewer, T. Macé, Valerio Ferracci, Richard J. C. Brown and Nobuyuki Aoki // *Metrologia* – 2017. – V. – 54. - N 1A. - P. 08029.

335. Van der Veen A. M. H. International comparison CCQM-K117: Ammonia / Adriaan M. H. van der Veen, Janneke I. T. van Wijk, Kimberly Harris, Cassie Goodman, Joseph Hodges, Shinji Uehara, Ji Hwang Kang, Yong Doo Kim, Dal Ho Kim, Sangil Lee, David R Worton, Sam Bartlett, Sivan van Aswegen, Paul J Brewer, Olga V. Efremova, Tiqiang Zhang, Defa Wang, Qiao Han, Zhou Zeyi, Maitane Iturrate-Garcia, Céline Pascale and Bernhard Niederhauser // *Metrologia* – 2021. – V. – 58. - N 1A. - P. 08017.

336. Kim D. International comparison CCQM-K41.2017: Hydrogen sulfide in nitrogen / D. Kim, Y. Kim, S. Lee, J. Kang, D. Smeulders, H. Wu, J. Fuko, Janneke I. T. van Wijk, Adriaan M. H. van der Veen, J. Tshilongo, M. Jozela, N. Leshabane, G. Mphaphuli, N. G. Ntsasa, F. Dias, C. Costa, L. Konopelko, O. Efremova, S. Bartlett, P. Brewer and A. Murugan // *Metrologia* – 2021. – V. – 58. - N 1A. - P. 08010.

337. Flores E. International comparison CCQM-K74.2018: Nitrogen dioxide, 10 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ / Edgar Flores, Joële Viallon, Faraz Idrees, Philippe Moussay, Robert Wielgosz, Uehara Shinji, Dariusz Cieciora, Francesca Rolle, Michela Sega, Oh Sang-Hyub, Tatiana Macé, Christophe Sutour, Celine Pascale, Tiqiang Zhang, Defa Wang, Hushu Guo, Qian Han, Damian Smeulders, Mudalo Jozela, Napo Godwill Ntsasa, James Tshilongo, Tshepiso Mphamo, Sivan Van Aswegen, David Worton, Paul Brewer, Miroslava Valkova, Tanil Tarhan, Olga Efremova, Leonid Konopelko, Iris de Krom, Stefan Persijn and Adriaan van der Veen // *Metrologia* – 2021. – V. – 58. - N 1A. - P. 08018.

338. Chartrand M. M. G. Key comparison. Final report on CCQM-K167: Carbon isotope delta measurements of vanillin / M. M. G. Chartrand, I. Chubchenko, P. J. H. Dunn, B.C. Garrido, L. Hai, F.-H. Liu, N. Ogrinc, A. Simsek, M. Fasciotti, H. Goenaga-Infante, S. Hill, A. Kolobova, D. Malinovsky at al // *Metrologia*. - 2022. – V. – 59. - N 1A. - P. 08004.

339. Chartrand M. M. G. Pilot study. Final report for CCQM-P212: Coherence of carbon isotope delta reference materials / M. M. G. Chartrand, F.-H. Liu, J. P. Merrick, M. Fasciotti, B. Carius Garrido, E. Cristina Pires do Rego, T. Vieira da Costa Monteiro, W. Wollinger, H. Moossen, H. Geilmann, I. Chubchenko, A. Kolobova, N. Ogrinc at al // *Metrologia*. - 2023. – V. – 60. - N 1A. - P. 08028.

340. Konopelko L.A. Key comparison. International Comparison COOMET.QM-K3: National measurement standards in the field of analysis of gas mixtures of CO₂, CO and C₃H₈ in nitrogen (automobile gases) / L A Konopelko, Yu. A. Kustikov, A. V. Kolobova, M. S. Rozhnov, N. V. Khairova, A. S. Kluchits, H-J Heine // *Metrologia*. - 2007. – V. – 44. - N 1A. - P. 08005. DOI:10.1088/0026-1394/44/1A/08005

341. Wessel R.M. Key comparison. International comparison CCQM-K52: Carbon dioxide in synthetic air / R.M Wessel, A.M H van der Veen, P.R Ziel, P. Steele, R. Langenfelds, M. van der Schoot, D. Smeulders, L. Besley, V. Smarçao da Cunha, Z.Zhou, H. Qiao, H. Joachim Heine, B. Martin, T. Macé, P. K Gupta, E. Amico di Meane, M. Sega, F. Rolle, M. Maruyama, K Kato, N Matsumoto, J. Seog Kim, D. Min Moon, J. Bok Lee, F. Rangel Murillo, C. R. Nambo, V. M Serrano Caballero, M. de J. A. Salas, A. P. Castorena, L.A. Konopelko, Y.A. Kustikov, A.V. Kolobova, V.V. Pankratov, O.V. Efremova, et al // Metrologia. - 2008. – V. – 45. - N 1A. - P. 08011. DOI:10.1088/0026-1394/45/1A/08011
342. Guidelines for CIPM Key Comparisons. 1 March 1999. With Modifications by the CIPM in October 2002, 9p.
343. Encyclopedie des cas. Gas Encyclopaedia. – L'AIR LIQUIDE.: Printed in the Netherlands. by L. Medard, ISBN: 978-0-444-41492-2. Elsevier Science, 1976
344. W. Bremser An Introduction to GLS Applied to Gas Analysis. BAM, Referat 1.01, 2003

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Протоколы исследования метрологических характеристик ГПЭ

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 3, лист № 1

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

ПРОТОКОЛ ИССЛЕДОВАНИЯ № 242/1

Наименование государственного первичного эталона	Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154
Дата проведения измерений	21.04.2025
Место проведения измерений	г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19, корп. 20, пом. 104
Метод (методика) измерений	Хд 1.456.533 МИ «А1. Методика определения молярной доли основного компонента в чистых газах» Хд 1.456.533-1 МИ «Установка на базе газового хроматографа TGA 1325. Методика измерений молярной доли примесей в сверхчистом гелии» Хд 1.456.533-2 МИ «А1.2. Установка на базе газового хроматографа TGA 1326. Методика измерений молярной доли примесей в газах высокой чистоты (азоте, гелии, водороде, кислороде и криптоне)» Хд 1.456.533-5 МИ «А1.5. Методика измерений молярной доли кислорода в гелии, аргоне, азоте и водороде»
Операция измерений	Измерение молярной доли примесей H ₂ , N ₂ , O ₂ , Ar, Ne, CH ₄ , CO, CO ₂ в чистом газе
Используемое оборудование	Комплекс для воспроизведения единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных смесях - Установка на базе газового хроматографа TGA 1325 - Установка на базе газового хроматографа TGA 1326 - Установка на базе электрохимических газоанализаторов Delta F310-H0050M и Delta F-310E-S10000
	Первичный эталонный чистый газ (ПЭЧГ) состава He 7.0, баллон № 19091, относительная расширенная неопределенность (k=2): $3,5 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-6}$ %
	Термогигрометр ИВА-6, ИВА-6Н-Д, 46434-11 зав. № 2694 (свидетельство о поверке № 389854293 от 25.11.2024 г.)

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 3, лист № 2

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Условия проведения измерений

Параметры	Измеренные значения	Требования Правил содержания и применения
– температура окружающего воздуха, °C	от 23,3 до 24,4	от 15 до 25
– атмосферное давление, кПа	от 101,2 до 101,8	от 84,0 до 106,7
– относительная влажность, %	от 37,3 до 39,6	от 30 до 80

Подготовка к проведению измерений

Наименование операции	Результат
Внешний осмотр	без замечаний
Подготовка, включение и настройка средств измерений и вспомогательного оборудования	выполнено

Результаты измерения и бюджет неопределенности

Баллон № 19091

Компонентный состав		Значение молярной доли компонента	Ед. измерения	Абсолютная стандартная неопределённость измеренного значения
Примесь	Ar	0,0015 *	мкмоль/моль	0,0009 мкмоль/моль
Примесь	O ₂	0,0015 *	мкмоль/моль	0,0009 мкмоль/моль
Примесь	CO ₂	0,0015 *	мкмоль/моль	0,0009 мкмоль/моль
Примесь	H ₂	0,0015 *	мкмоль/моль	0,0009 мкмоль/моль
Примесь	CH ₄	0,0015 *	мкмоль/моль	0,0009 мкмоль/моль
Примесь	CO	0,0015 *	мкмоль/моль	0,0009 мкмоль/моль
Примесь	Ne	0,020 *	мкмоль/моль	0,012 мкмоль/моль
Примесь	N ₂	0,0452	мкмоль/моль	0,0011 мкмоль/моль
Основной	He	999999,9258 **	мкмоль/моль	

* соответствует 1/2 предела детектирования средств измерений по Хд 1.456.533 МИ;

** результат измерений молярной доли основного компонента (He) и относительная расширенная неопределенность результата измерений при $k=2$ рассчитаны в соответствии с Хд 1.456.533 МИ

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 3, лист № 3

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Заключение:

Наименование примеси	Молярная доля примеси, мкмоль/моль	Относительная расширенная неопределённость U при k=2, %		Заключение о соответствии
		Полученное значение	Требование согласно Хд 1.456.533-1 МИ	
Ar	0,0015 *	120	120	Соответствует
O ₂	0,0015 *	120	120	Соответствует
CO ₂	0,0015 *	120	120	Соответствует
H ₂	0,0015 *	120	120	Соответствует
CH ₄	0,0015 *	120	120	Соответствует
CO	0,0015 *	120	120	Соответствует
Ne	0,020 *	120	120	Соответствует
N ₂	0,0452	4	9	Соответствует
He	999999,9258 **	$2,5 \cdot 10^{-6}$ **	$3,5 \cdot 10^{-4}$	Соответствует

* соответствует 1/2 предела детектирования средств измерений по Хд 1.456.533 МИ;

** результат измерений молярной доли основного компонента (He) и относительная расширенная неопределенность результата измерений при k=2 рассчитаны в соответствии с Хд 1.456.533 МИ

1. Установлена степень чистоты основного компонента чистого газа гелия (He), которая соответствует заявленным требованиям: не менее 99,99999 %. Определены примеси в He: Ar, N₂, Ne, H₂, CO₂, CO, CH₄, O₂.

2. Подтверждена возможность применения исследованного чистого гелия для изготовления эталонов сравнения – стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением на ГЭТ 154-2019.

Измерения провел:

Б.В. Ивахненко

Ученый хранитель ГЭТ 154

А.В. Колобова

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 3, лист № 1

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

ПРОТОКОЛ ИССЛЕДОВАНИЯ № 242/2

Наименование государственного первичного эталона	Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154
Дата проведения измерений	27.01.2022
Место проведения измерений	г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19, корп. 20, пом. 104
Метод (методика) измерений	Хд 1.456.533-2 МИ «Методика измерений молярной доли примесей в газах высокой чистоты (азоте, гелии, водороде, кислороде и криптоне)»
Операция измерений	Измерение молярной доли примесей N ₂ , O ₂ , Ar, CH ₄ , CO, CO ₂ в чистом газе
Используемое оборудование	Установка на базе газового хроматографа «TGA 1326» Первичный эталонный чистый газ (ПЭЧГ) состава H ₂ 99,99999%, баллон № 45730, относительная расширенная неопределенность (k=2): $0,7 \cdot 10^{-3}$ – $1,5 \cdot 10^{-4}$ %
	Термогигрометр ИВА-6, ИВА-6Н-Д, 46434-11 зав. № 2694 (свидетельство о поверке № 112309911 от 24.11.2021 г.)

Условия проведения измерений

Параметры	Измеренные значения	Требования Правил содержания и применения
– температура окружающего воздуха, °С	от 23,5 до 24,1	от 15 до 25
– атмосферное давление, кПа	от 102,2 до 102,8	от 84,0 до 106,7
– относительная влажность, %	от 30,1 до 32,2	от 30 до 80

Подготовка к проведению измерений

Наименование операции	Результат
Внешний осмотр	без замечаний
Подготовка, включение и настройка средств измерений и вспомогательного оборудования	выполнено

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 3, лист № 2

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Результаты измерения и бюджет неопределенности

Баллон № 45730

Источник неопределённости		Значение молярной доли компонента	Ед. измерения	Абсолютная стандартная неопределённость измеренного значения
Примесь	Ar	0,015 *	мкмоль/моль	0,009 мкмоль/моль
Примесь	O ₂	0,015 *	мкмоль/моль	0,009 мкмоль/моль
Примесь	CO ₂	0,0025 *	мкмоль/моль	0,0014 мкмоль/моль
Примесь	CH ₄	0,0025 *	мкмоль/моль	0,0014 мкмоль/моль
Примесь	CO	0,0010 *	мкмоль/моль	0,0006 мкмоль/моль
Примесь	N ₂	0,0151	мкмоль/моль	0,0005 мкмоль/моль
Основной	H ₂	999999,95	мкмоль/моль	

* соответствует 1/2 предела детектирования средств измерений по Хд 1.456.533 МИ;

** результат измерений молярной доли основного компонента (He) и относительная расширенная неопределенность результата измерений при $k=2$ рассчитаны в соответствии с Хд 1.456.533 МИ**Закключение:**

Наименование примеси	Молярная доля компонента, мкмоль/моль	Относительная расширенная неопределённость U при k=2		Закключение о соответствии
		Полученное значение	Требование согласно Хд 1.456.533-5 МИ	
Ar	0,015 * мкмоль/моль	120	120	Соответствует
O ₂	0,015 * мкмоль/моль	120	120	Соответствует
CO ₂	0,0025 * мкмоль/моль	112	112	Соответствует
CH ₄	0,0025 * мкмоль/моль	112	112	Соответствует
CO	0,0010 * мкмоль/моль	120	120	Соответствует
N ₂	0,0151 мкмоль/моль	7	8,5	Соответствует

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 3, лист № 3

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Окончание заключения

Наименование примеси	Молярная доля примеси, мкмоль/моль	Относительная расширенная неопределённость U при k=2		Заключение о соответствии
		Полученное значение	Требование согласно Хд 1.456.533-5 МИ	
Н ₂	999999,95 мкмоль/моль	$2,58 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$	Соответствует
* соответствует 1/2 предела детектирования средств измерений по Хд 1.456.533 МИ; ** результат измерений молярной доли основного компонента (He) и относительная расширенная неопределённость результата измерений при k=2 рассчитаны в соответствии с Хд 1.456.533 МИ				

1. Установлена степень чистоты основного компонента чистого газа гелия (He), которая соответствует заявленным требованиям: не менее 99,99999 %. Определены примеси в Н₂: Ar, N₂, CO₂, CO, CH₄, O₂.

2. Подтверждена возможность применения исследованного чистого гелия для изготовления эталонов сравнения – стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением на ГЭТ 154-2019.

Измерения провел:

Б.В. Ивахненко

Ученый хранитель ГЭТ 154

А.В. Колобова

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 4, лист № 289

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

ПРОТОКОЛ ИССЛЕДОВАНИЯ № 242/3

Наименование государственного первичного эталона	Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154
Дата проведения измерений	01.08.2019 - 30.08.2019 г.
Место проведения измерений	г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19, лит. Б, корп. 10, к. 309
Метод (методика) измерений	Методика измерений массовой доли основного вещества в чистом этаноле и массовой доли и массовой концентрации этанола в водных растворах на эталонной установке, входящей в состав комплекса для воспроизведения единиц молярной доли, массовой доли компонентов в чистых газах и веществах, молярной доли и массовой концентрации этанола в водных растворах ГЭТ 154, Хд 1.456.533-14 МИ
Операция измерений	Измерение массовой доли этанола в водном растворе
Используемое оборудование	Установка на базе газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» с автосемплером и анализатора плотности жидкости DMA 5000M Прибор комбинированный Testo-622, зав. № 39501831/105, свидетельство о поверке № 0209715 до 04.12.2019 г., выдано ФБУ «Тест-С.-Петербург» Проба водного раствора этанола объемом 100 см ³ , бутылка № 0,01-1, № 0,01-2

Условия проведения измерений

Параметры	Измеренные значения	Требования Правил содержания и применения
Температура окружающего воздуха, °С	от 20,3 до 24,1	от 15 до 25
Атмосферное давление, кПа	от 99,1 до 102,0	от 84,0 до 106,7
Относительная влажность, %	от 34,3 до 54,5	от 30 до 80

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 4, лист № 2

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Подготовка к проведению измерений

Наименование операции	Результат
Внешний осмотр	без замечаний
Подготовка, включение и настройка установки	выполнено

Результаты измерений и бюджет неопределенности

Таблица 1 – Результаты измерений массовой доли микропримесей в чистом этаноле с помощью газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000»

Микропримесь	Измеренное значение содержания
ацетальдегид	0,33 мг/дм ³
метилацетата	0,30 мг/дм ³
этилацетат	0,17 мг/дм ³
метиловый спирт	0,00057 %
изопропиловый спирт	0,56 мг/дм ³
пропиловый спирт	0,25 мг/дм ³
изобутиловый спирт	0,17 мг/дм ³
бутиловый спирт	0,16 мг/дм ³
изоамиловый спирт	0,16 мг/дм ³
Измеренное значение массовой доли микропримесей	0,00083 %

Таблица 2 – Результаты измерений плотности и массовой доли основного вещества в чистом этаноле с помощью анализатора плотности жидкости DMA 5000M

№ измерения	Показания	
	Плотность, г/см ³	Массовая доля этанола, %
1	0,805183	94,632
2	0,805190	94,630
3	0,805187	94,631
4	0,805186	94,631
5	0,805186	94,631
6	0,805183	94,632
7	0,805190	94,630
8	0,805190	94,630
9	0,805187	94,631
10	0,805187	94,631
Среднее показание	0,805187	94,631
Относительное среднее квадратическое отклонение, %	0,00010	0,00025

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 4, лист № 3

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Таблица 3 – Результаты измерений массовой доли этанола в водных растворах с помощью газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000»

Водный раствор этанола с массовой долей 0,01153 %			Водный раствор этанола с массовой долей 0,01210 %		
Площадь пика этанола	Площадь пика бутанола	Градуировочный коэффициент	Площадь пика этанола	Площадь пика бутанола	Градуировочный коэффициент
11,074	16,585	0,6677	11,610	16,899	0,6870
11,100	16,738	0,6632	11,617	17,067	0,6807
11,105	16,792	0,6613	11,846	17,311	0,6843
11,162	16,832	0,6631	11,671	17,095	0,6827
11,212	16,870	0,6646	11,852	17,105	0,6929
11,301	17,034	0,6634	11,657	16,993	0,6860
11,387	17,158	0,6637	11,637	16,967	0,6859
11,215	16,785	0,6682	11,588	16,957	0,6834
11,205	16,776	0,6679	11,590	16,950	0,6838
11,230	16,799	0,6685	11,797	17,192	0,6862
Среднее значение		0,6648	Среднее значение		0,6853
Относительное среднее квадратическое отклонение, %		0,13	Относительное среднее квадратическое отклонение, %		0,15

Таблица 4 – Бюджет неопределенности

Источник неопределённости	Значение	Тип оценки (А или В)	Стандартная неопределённость измеренного значения	Вклад источника неопределённости для расчета суммарной неопределенности массовой доли этанола, % мас.
Массовая доля микропримесей в чистом этаноле	0,00083 % мас.	В	0,00083 % мас.	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Массовая доля основного вещества в чистом этаноле	94,631 % мас.	А	0,00025 % отн.	$2,9 \cdot 10^{-8}$
		В	0,0048 % отн.	$5,5 \cdot 10^{-7}$
Гравиметрическое изготовление водного раствора	0,01153 % мас.	В	0,05 % отн.	$5,8 \cdot 10^{-6}$
Верификация	0,01153 % мас.	А	0,20 % отн.	0,000024
Суммарная стандартная неопределённость				0,000025
Расширенная неопределённость U при k=2				0,00005

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 4, лист № 4

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Заключение:

Значение массовой доли основного вещества в чистом этаноле	Расширенная неопределённость U при k=2		Заключение о соответствии
	Полученное значение	Требование согласно Хд 1.456.533-14 МИ	
0,01153 %	0,00005%	0,00006 %	Соответствует

Измерения провел:



А.Ю. Климов
О.В. Фатина

Ученый хранитель ГЭТ 154



А.В. Колобова

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 6, лист № 1

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

ПРОТОКОЛ ИССЛЕДОВАНИЙ № 242/4

Наименование государственного первичного эталона	Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154	
Дата проведения измерений	24.09.2019 – 01.10.2019	
Место проведения измерений	г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19, корп. 20, к. 104, к. 200	
Метод (методика) измерений	Методика измерения молярной (массовой) доли примесей в чистых исходных веществах, используемых для изготовления стандартных образцов состава газовых конденсатов и продуктов их переработки Хд 1.456.533-10-11/Хд 1.456.537-1-2-3-4 МИ Методики выполнения измерений молярной доли примесей в чистых газах на эталонных установках (Хд 1.456.533-2 МИ), А1.3 (Хд 1.456.533-3 МИ), (Хд 1.456.533-5 МИ), (Хд 1.456.533-6 МИ), (Хд 1.456.533-15 МИ), входящих в состав эталонного комплекса ГЭТ 154 Методика измерений массовой концентрации горючих и взрывоопасных компонентов в газовых смесях в пересчете на довзрывоопасную концентрацию Хд 1.456.539 МИ	
Операция измерений	Измерение массовой концентрации горючих и взрывоопасных компонентов в газовых смесях в пересчете на довзрывоопасную концентрацию	
Используемое оборудование	Установка на базе газового хроматографа «TGA 1326»	Для измерений содержания примесей в азоте
	Установка на базе газового хроматографа «Agilent-7890В»	Для измерений содержания примесей в азоте
	Установка на базе электрохимических газоанализаторов «Delta F310-H0050M» и «Delta F-310E-S10000»	Для измерений содержания примесей в азоте
	Установка на базе газового хроматографа «ХРОМОС ГХ 1000»	Для измерений содержания примесей в азоте
	Установка на базе газового хроматографа «Кристалл 5000.2», зав.№ 652277	Для измерения содержания примесей в чистом гексане

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 6, лист № 2

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Продолжение

		Установка на базе гигрометра точки росы Michell Instruments модификации S8000RS	Для измерений содержания примесей в азоте
		Комплекс для измерения массовой концентрации горючих и взрывоопасных компонентов в газовых смесях	Для измерения массовой концентрации гексана в газовой смеси в пересчете на дозврывоопасную концентрацию
	Прибор комбинированный Testo 622, зав. № 39501489/010 (свидетельство о поверке № 0156220 от 19.08.2019 г.)		Для измерения параметров окружающей среды
	Проба н-гексана в стеклянной бутылки объемом 1 дм ³		-

Условия проведения измерений

Параметры	Измеренные значения	Требования Правил содержания и применения
– температура окружающего воздуха, °С	от 21,9 до 24,0	от 15 до 25
– атмосферное давление, кПа	от 98,0 до 100,6	от 84,0 до 106,7
– относительная влажность, %	от 34,3 до 41,9	от 30 до 80

Подготовка к проведению измерений

Наименование операции	Результат
Внешний осмотр	без замечаний
Подготовка, включение и настройка средств измерений и вспомогательного оборудования	выполнено

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 6, лист № 3

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Результаты измерений и бюджет неопределенности

Номер точки	k=1	k=2	k=3
Содержание определяемого компонента в ГС, массовая концентрация, г/м ³	1,75	8,75	17,5
Содержание определяемого компонента в ГС, дозврывоопасная концентрация, % НКПР	5	25	50
Результат измерений, n=10			
i=1	1,75	8,76	17,5
i=2	1,74	8,75	17,4
i=3	1,73	8,74	17,5
i=4	1,74	8,75	17,5
i=5	1,75	8,76	17,4
i=6	1,74	8,75	17,5
i=7	1,75	8,75	17,6
i=8	1,75	8,74	17,5
i=9	1,74	8,74	17,6
i=10	1,75	8,76	17,5
Среднее значение массовой концентрации, г/м ³	1,74	8,75	17,50
СКО, г/м ³	0,0070	0,0082	0,0667
СКО, %	0,40	0,09	0,38

Бюджет неопределенности

1) Точка k=1

Источник неопределённости		Значение	Тип оценки (А или В)	Стандартная неопределённость измеренного значения	Вклад источника неопределённости для расчета суммарной относительной неопределенности массовой концентрации гексана, %
Чистота N ₂	Ar	0,916 мкмоль/моль	В	0,011 мкмоль/моль	0,00002
	O ₂	0,0015 мкмоль/моль		0,0009 мкмоль/моль	
	CO ₂	0,0025 мкмоль/моль		0,0014 мкмоль/моль	
	H ₂	0,0025 мкмоль/моль		0,0014 мкмоль/моль	
	CH ₄	0,0025 мкмоль/моль		0,0014 мкмоль/моль	
	CO	0,0025 мкмоль/моль		0,0014 мкмоль/моль	
	H ₂ O	0,40 мкмоль/моль		0,20 мкмоль/моль	
	N ₂	999998,672 мкмоль/моль		0,200 мкмоль/моль	

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 6, лист № 4

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

1) Точка k=1 *продолжение*

Источник неопределённости		Значение	Тип оценки (А или В)	Стандартная неопределённость измеренного значения	Вклад источника неопределённости для расчета суммарной относительной неопределённости массовой концентрации гексана, %
Массовая доля основного вещества в чистом гексане	C ₆ H ₁₄	99,856 %	В	0,1 % отн.	0,1
Разброс результатов измерений комплекса БЗ	C ₆ H ₁₄	1,74 г/м ³	А	0,40 % отн.	0,40
Суммарная относительная стандартная неопределённость					0,41
Относительная расширенная неопределённость U при k=2					0,82

2) Точка k=2

Источник неопределённости		Значение	Тип оценки (А или В)	Стандартная неопределённость измеренного значения	Вклад источника неопределённости для расчета суммарной относительной неопределённости массовой концентрации гексана, %
Чистота N ₂	Ar	0,916 мкмоль/моль	В	0,011 мкмоль/моль	0,00002
	O ₂	0,0015 мкмоль/моль		0,0009 мкмоль/моль	
	CO ₂	0,0025 мкмоль/моль		0,0014 мкмоль/моль	
	H ₂	0,0025 мкмоль/моль		0,0014 мкмоль/моль	
	CH ₄	0,0025 мкмоль/моль		0,0014 мкмоль/моль	
	CO	0,0025 мкмоль/моль		0,0014 мкмоль/моль	
	H ₂ O	0,40 мкмоль/моль		0,20 мкмоль/моль	
	N ₂	999998,672 мкмоль/моль		0,200 мкмоль/моль	
Массовая доля основного вещества в чистом гексане	C ₆ H ₁₄	99,856 %	В	0,1 % отн.	0,1

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 6, лист № 5

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

2) Точка k=2 Продолжение

Разброс результатов измерений комплекса БЗ	C_6H_4	8,75 г/м ³	А	0,09 % отн.	0,09
Суммарная относительная стандартная неопределённость					0,14
Относительная расширенная неопределённость U при k=2					0,28

3) Точка k=3

Источник неопределённости		Значение	Тип оценки (А или В)	Стандартная неопределённость измеренного значения	Вклад источника неопределённости для расчета суммарной относительной неопределенности массовой концентрации гексана, %
	Ar	0,916 мкмоль/моль		0,011 мкмоль/моль	
	O ₂	0,0015 мкмоль/моль		0,0009 мкмоль/моль	
	CO ₂	0,0025 мкмоль/моль		0,0014 мкмоль/моль	
	H ₂	0,0025 мкмоль/моль		0,0014 мкмоль/моль	
	CH ₄	0,0025 мкмоль/моль		0,0014 мкмоль/моль	
	CO	0,0025 мкмоль/моль		0,0014 мкмоль/моль	
	H ₂ O	0,40 мкмоль/моль		0,20 мкмоль/моль	
	N ₂	999998,672 мкмоль/моль		0,200 мкмоль/моль	
Массовая доля основного вещества в чистом гексане	C ₆ H ₁₄	99,856 %	В	0,1 % отн.	0,1
Разброс результатов измерений комплекса БЗ	C ₆ H ₁₄	17,5 г/м ³	А	0,38 % отн.	0,38

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 6, лист № 6

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

3) Точка k=3 продолжение

Источник неопределённости	Значение	Тип оцен ки (А или В)	Стандартная неопределённость измеренного значения	Вклад источника неопределённости для расчета суммарной относительной неопределённости массовой концентрации гексана, %
Суммарная относительная стандартная неопределённость				0,40
Относительная расширенная неопределённость U при k=2				0,80

Заключение:

Измерение массовой концентрации гексана в азоте в пересчете на довзрывоопасную концентрацию	Относительная расширенная неопределённость U при k=2		Заключение о соответствии
	Полученное значение	Требование согласно Хд 1.456.539	
1,74 г/м ³ (5,0 % НКПР)	0,8 %	1,5 %	Соответствует
8,75 г/м ³ (25,0 % НКПР)	0,3 %	1,5 %	Соответствует
17,5 г/м ³ (50,0 % НКПР)	0,8 %	1,5 %	Соответствует

Измерения провели:



А.В. Мешков



Т.Б. Соколов

Ученый хранитель ГЭТ 154



А.В. Колобова



ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 5, лист № 1

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

ПРОТОКОЛ ИССЛЕДОВАНИЙ № 242/5

Наименование государственного первичного эталона	Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154
Дата проведения измерений	18.10.2019
Место проведения измерений	г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19, корп. 20, к. 103-104, корп. 10, к. 107
Метод (методика) измерений	Методика измерений молярной доли $^{12}\text{CO}_2$, молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ и характеристики изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ на эталонной установке определения изотопного состава углерода, входящей в состав ГЭТ 154, Хд 1.456.542-1 МИ Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ. Методика измерений, Хд 1.456.531 МИ.
Операция измерений	Аттестация стандартных образцов изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода эталонов сравнения – газовых смесей в баллонах под давлением состава диоксид углерода-12 ($^{12}\text{CO}_2$) + диоксид углерода-13 ($^{13}\text{CO}_2$) в азоте со следующими номинальными значениями: (1) 1984,1 мкмоль/моль + 21,5 мкмоль/моль + остальное, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -2,5\text{‰}$ (баллон № D158041); (2) 1989,2 мкмоль/моль + 22,4 мкмоль/моль + остальное, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 1,4\text{‰}$ (баллон № D158033); (3) 1991,6 мкмоль/моль + 22,0 мкмоль/моль + остальное, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -0,6\text{‰}$ (баллон № D158036).

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 5, лист № 2

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Используемое оборудование	К6	Комплекс для измерения молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ и соотношения изотопов в газовых смесях	Для определения изотопного состава углерода и молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ в газовых смесях
	Газовые смеси диоксида углерода эталоны сравнения – газовые смеси в баллонах под давлением состава диоксид углерода-12 ($^{12}\text{CO}_2$) + диоксид углерода-13 ($^{13}\text{CO}_2$) в азоте со следующими номинальными значениями: (1) 1984,1 мкмоль/моль + 21,5 мкмоль/моль + остальное, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -2,5 \text{ ‰}$ (баллон № D158041); (2) 1989,2 мкмоль/моль + 22,4 мкмоль/моль + остальное, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 1,4 \text{ ‰}$ (баллон № D158033); (3) 1991,6 мкмоль/моль + 22,0 мкмоль/моль + остальное, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} =$ (4) - 0,6 ‰ (баллон № D158036).		
	Исходные чистые газы $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, N_2 , баллоны №№ 74318, Mono1, CLM-477-0, CLM-185-0		
	Газовые смеси состава диоксид углерода в азоте, баллоны №№ M365685, M365709		
	Термогигрометр ИВА-6, ИВА-6Н-Д, зав. № 9Е73 (свидетельство о поверке № 0209725 от 05.12.2018 г.)		Для измерения параметров окружающей среды

Условия проведения измерений

Параметры	Измеренные значения	Требования Правил содержания и применения
– температура окружающего воздуха, °С	19,9	от 15 до 25
– атмосферное давление, кПа	102,1	от 84,0 до 106,7
– относительная влажность, %	41,7	от 30 до 80

Подготовка к проведению измерений

Наименование операции	Результат
Внешний осмотр	без замечаний
Подготовка, включение и настройка средств измерений и вспомогательного оборудования	выполнено

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 5, лист № 3

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Результаты измерений и бюджет неопределенности

Номер баллона	$^{12}\text{CO}_2$, мкмоль/моль	$^{13}\text{CO}_2$, мкмоль/моль	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, ‰
Результат измерений баллона D158041	1985,2	21,55	- 2,543
	1982,9	21,487	- 2,548
	1984,5	21,452	- 2,544
	1983,6	21,536	- 2,542
Стандартная неопределенность, оцениваемая по типу А	0,50	0,02	0,05
Стандартная неопределенность, оцениваемая по типу В	1,01	0,05	0,10
Суммарная стандартная неопределенность	1,13	0,05	0,10
Расширенная неопределенность	2,25	0,10	0,20
Результат измерений баллона D158033	1992,3	22,521	1,542
	1987,9	22,456	1,473
	1984,9	22,39	1,427
	1991,5	22,423	1,340
Стандартная неопределенность, оцениваемая по типу А	1,71	0,03	0,04
Стандартная неопределенность, оцениваемая по типу В	3,41	0,06	0,09
Суммарная стандартная неопределенность	3,82	0,06	0,10
Расширенная неопределенность	7,65	0,13	0,20
Результат измерений баллона D158036	1991,3	21,985	- 0,629
	1992,3	22,024	- 0,503
	1990,8	22,015	- 0,469
	1992,1	21,990	- 0,640
Стандартная неопределенность, оцениваемая по типу А	0,35	0,01	0,04
Стандартная неопределенность, оцениваемая по типу В	0,70	0,02	0,09
Суммарная стандартная неопределенность	0,78	0,02	0,10
Расширенная неопределенность	1,56	0,04	0,20

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 5, лист № 4

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Заключение:

Номер баллона	Наименование аттестуемой характеристики	Значение молярной доли диоксида углерода в воздухе	Расширенная неопределённость U при k=2		Заключение о соответствии
			Полученное значение	Требование согласно описанию типа ГСО 11037-2018	
D158041	Молярная доля диоксида углерода-12 ($^{12}\text{CO}_2$)	1984,1 мкмоль/моль	2,25 мкмоль/моль	40 мкмоль/моль	Соответствует
	Молярная доля диоксида углерода-13 ($^{13}\text{CO}_2$)	21,5 мкмоль/моль	0,21 мкмоль/моль	0,22 мкмоль/моль	Соответствует
	Характеристика изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	-2,5 ‰	0,2 ‰	0,2 ‰	Соответствует
D158033	Молярная доля диоксида углерода-12 ($^{12}\text{CO}_2$)	1989,2 мкмоль/моль	7,65 мкмоль/моль	40 мкмоль/моль	Соответствует
	Молярная доля диоксида углерода-13 ($^{13}\text{CO}_2$)	22,4 мкмоль/моль	0,13 мкмоль/моль	0,22 мкмоль/моль	Соответствует
	Характеристика изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	1,4 ‰	0,2 ‰	0,2 ‰	Соответствует

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 5, лист № 5

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Заключение *продолжение*

Номер баллона	Наименование аттестуемой характеристики	Значение молярной доли диоксида углерода в воздухе	Расширенная неопределённость U при k=2		Заключение о соответствии
			Полученное значение	Требование согласно описанию типа ГСО 11037-2018	
D158036	Молярная доля диоксида углерода-12 ($^{12}\text{CO}_2$)	1991,6 мкмоль/моль	1,56 мкмоль/моль	40 мкмоль/моль	Соответствует
	Молярная доля диоксида углерода-13 ($^{13}\text{CO}_2$)	22,0 мкмоль/моль	0,04 мкмоль/моль	0,22 мкмоль/моль	Соответствует
	Характеристика изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	-0,6 ‰	0,2 ‰	0,2 ‰	Соответствует

Измерения провел:



Я.К. Чубченко

Ученый хранитель ГЭТ 154



А.В. Колобова

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
Сертификат соответствия ПО

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
“ВНИИМ им. Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА”
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
Факс: +7(812) 713-01-14, телефон: +7(812)251-76-01, e-mail: info@vniim.ru, http://www.vniim.ru

СИСТЕМА ДОБРОВОЛЬНОЙ СЕРТИФИКАЦИИ ПРОГРАММНОГО
ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИСПОЛЪЗУЕМОГО В МЕТРОЛОГИИ
Регистрационный № РОСС RU.B1541.04ИЖХ0 от 06 сентября 2016 г.

СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ

№ по им – 03 – 2018
программного обеспечения

Модуль расчёта бюджета неопределённости значений молярной доли компонентов
первичных эталонных гравиметрических смесей

Сертификация проведена на соответствие ГОСТ Р 8.654-2015 «ГСИ. Требования к программному обеспечению средств измерений. Основные положения», ГОСТ Р 8.883-2015 «ГСИ. Программное обеспечение средств измерений. Алгоритмы обработки, хранения, защиты и передачи измерительной информации. Методы испытаний», МИ 2174-91 «ГСИ. Аттестация алгоритмов и программ обработки данных при измерениях. Основные положения».

Разработчик ПО и Заказчик подтверждения соответствия:
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
(ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева")
Адрес: 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Работы по сертификации проведены во ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева».

Назначение и область применения ПО:
Программное обеспечение «Модуль расчета бюджета неопределенности значений молярной доли компонентов первичных эталонных гравиметрических смесей» (модуль БН-ПЭГС) является неотъемлемой частью информационной системы обеспечения функционирования эталонных комплексов и установок ГЭТ 154, предназначенное для воспроизведения и передачи единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах вторичным и рабочим эталонами (ИС ГЭТ 154) и применяемое для расчета бюджета неопределенности (БН) значений молярной доли компонентов первичных эталонных гравиметрических смесей (ПЭГС) в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6142-2008

Идентификационные данные (признаки) ПО:
Цифровой идентификатор ПО (алгоритм MD5): **5da7605e270e7cdbce9dfe8fd541109b**

Уровень защиты ПО «Модуль расчета бюджета неопределенности значений молярной доли компонентов первичных эталонных гравиметрических смесей» от непреднамеренных и преднамеренных изменений «**средний**» в соответствии с ГОСТ Р 8.883-2015.

Алгоритмы обработки данных соответствуют ГОСТ Р ИСО 6142-2008 «Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Гравиметрический метод.»

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ «МОДУЛЬ РАСЧЕТА БЮДЖЕТА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ЗНАЧЕНИЙ МОЛЯРНОЙ ДОЛИ КОМПОНЕНТОВ ПЕРВИЧНЫХ ЭТАЛОННЫХ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ» СООТВЕТСТВУЕТ ТРЕБОВАНИЯМ ГОСТ Р 8.654-2015 «ГСИ. ТРЕБОВАНИЯ К ПРОГРАММНОМУ ОБЕСПЕЧЕНИЮ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ», ГОСТ Р 8.883-2015 «ГСИ. ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ. АЛГОРИТМЫ ОБРАБОТКИ, ХРАНЕНИЯ, ЗАЩИТЫ И ПЕРЕДАЧИ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ИНФОРМАЦИИ. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ», МИ 2174-91 «ГСИ. АТТЕСТАЦИЯ АЛГОРИТМОВ И ПРОГРАММ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ПРИ ИЗМЕРЕНИЯХ. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ».

Руководитель органа по сертификации

Заместитель директора
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»

«25» мая 20 18



Кривцов Е.П.

ПРОТОКОЛ
проверки правильности работы модуля расчета бюджета неопределенности значений
молярной доли компонентов первичных эталонных гравиметрических смесей

1 Место проведения тестирования:

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», РФ, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19, тел. (812) 251-76-01, факс (812) 713-01-14.

2 Дата проведения тестирования:

с 27 апреля 2018 года по 08 мая 2018 года.

3 Объект тестирования:

Программное обеспечение «Модуль расчета бюджета неопределенности значений молярной доли компонентов первичных эталонных гравиметрических смесей» (далее — модуль БН-ПЭГС), являющееся неотъемлемой частью информационной системы обеспечения функционирования эталонных комплексов и установок ГЭТ 154, предназначенное для воспроизведения и передачи единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах вторичным и рабочим эталонами (ИС ГЭТ 154) и применяемое для расчета бюджета неопределенности (БН) значений молярной доли компонентов первичных эталонных гравиметрических смесей (ПЭГС) в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6142-2008.

Представленное программное обеспечение (ПО) разработано ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», Россия.

4 Цель тестирования:

проверка правильности вычислений БН молярной доли компонентов первичных эталонных гравиметрических смесей, в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 6142-2008, проводимых с использованием модулем БН-ПЭГС

5 Метод тестирования:

сравнение результатов вычислений, полученных модулем БН-ПЭГС, с результатами вычисления, выполненными вручную для одной и той же ПЭГС.

В6 Условия проведения тестирования:

Температура воздуха 20°C;

Атмосферное давление 100 кПа;

Относительная влажность 50%.

7 Начальные параметры ПЭГС приведены в таблице 1

Таблица 1 Молярная доля ПЭГС

Наименование компонента	Заявленное значение молярной доли, x , %	Относительная расширенная неопределенность (U)* при коэффициенте охвата $k = 2$, %, в соответствии с метрологическими характеристиками ГЭТ 154-2016
Пропан	70,999	**
н-Бутан	10	0,20
Пропилен	9	0,3
Изобутан	4	0,3
1-Бутен	3	0,3
Этан	2	0,3
Изопентан	1	0,25
* – соответствует границам относительной погрешности при доверительной вероятности ($P=0,95$). ** – относительная расширенная неопределённость, рассчитываемая по формуле: квадратный корень из суммы квадратов стандартных неопределённостей остальных компонентов смеси, умноженный на k ($k=2$), и переведённая в относительную форму.		

8 Нормативные, нормативно-технические документы

ГОСТ Р ИСО 6142-2008 Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Гравиметрический метод.

9 Результаты тестирования:

9.1 Оценка неопределенности

Для каждого этапа процедуры приготовления смеси гравиметрическим методом модуль БН-ПЭГС на основании заданных оператором данных (погрешность весов, погрешность используемых гирь, температура окружающего воздуха, влажность, атмосферное давление, примеси в используемых исходных газах и другие параметры) автоматически формирует источники неопределенности, согласно приложению Е ГОСТ Р ИСО 6142-2008.

9.2 Проверка правильности вычислений значений молярной доли компонентов и БН молярной доли компонентов ПЭГС, проводимых модулем БН-ПЭГС, и соответствия их требованиям ГОСТ Р ИСО 6142-2008

9.2.1 Проверка правильности вычислений значений молярной доли компонентов ПЭГС

Зафиксированные в ходе проверки значения абсолютного расхождения показателей (ϵ , $\mu\text{mol/mol}$), вычисленные с помощью тестируемого модуля БН-ПЭГС и вручную по ГОСТ Р ИСО 6142-2008, приведены в таблице В2. В качестве норматива расхождения принято 30% от допускаемого значения неопределенности ПЭГС (таблица В1).

Таблица 2 Значения абсолютного расхождения показателей (ϵ , $\mu\text{mol/mol}$)

Наименование компонента	Молярная доля, $\mu\text{mol/mol}$		ϵ , $\mu\text{mol/mol}$	
	рассчитанная вручную по ГОСТ Р ИСО 6142-2008, $X_{\text{ГОСТ}}$	рассчитанная ПО (модулем БН-ПЭГС), $X_{\text{БН-ПЭГС}}$	Допускаемое значение	Фактическое значение, $X_{\text{ГОСТ}} - X_{\text{БН-ПЭГС}}$
Пропан	711322,3611771730	711175,6096341200	726	147
н-Бутан	99503,2383412272	99483,9821453850	30	19
Пропилен	88755,7213713090	88737,3448989520	40	18
Изобутан	40305,5580768379	40295,8261869490	18	10
1-Бутен	29972,2591392285	29966,4720940930	13	6
Этан	20239,3306814338	20235,1848994840	9	4
Изопентан	9901,5312127905	9899,6177838375	4	2

9.2.2 Проверка правильности вычислений бюджета неопределенности значений молярной доли компонентов ПЭГС

Максимальные зафиксированные в ходе проверки значения абсолютного расхождения показателей, вычисленных с помощью тестируемого модуля БН-ПЭГС и вручную по ГОСТ Р ИСО 6142-2008, приведены в таблице 3.

Таблица 3

Наименование компонента	Стандартная неопределенность, $\mu\text{mol/mol}$		ϵ , $\mu\text{mol/mol}$	
	рассчитанная вручную по ГОСТ Р ИСО 6142-2008, $U_{\text{ГОСТ}}$	рассчитанная ПО (модулем БН-ПЭГС), $U_{\text{БН-ПЭГС}}$	Допускаемое значение	Фактическое значение, $U_{\text{ГОСТ}} - U_{\text{БН-ПЭГС}}$
Пропан	679,04213050899200	533,490587456032	726	145,5515430529600
н-Бутан	65,16075364993860	47,204557807752	30	17,95619584218660
Пропилен	74,14571882736780	57,169246470333	40	16,97647235703480
Изобутан	22,04336914293130	13,111479254047	18	8,93188988888432
1-Бутен	17,60039253461310	12,613347399152	13	4,98704513546108
Этан	48,28176825840350	46,335986308648	9	1,94578194975547
Изопентан	9,40788137982758	8,694452426841	4	0,71342895298658

10 Заключение

В ходе тестирования программного обеспечения «Модуль расчета бюджета неопределенности значений молярной доли компонентов первичных эталонных гравиметрических смесей» установлено:

- Вычисление значений молярной доли компонентов первичных эталонных гравиметрических смесей с помощью модуля БН-ПЭГС проводится в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 6142-2008.
- Вычисление бюджета неопределенности молярных долей компонентов первичных эталонных гравиметрических смесей с помощью модуля БН-ПЭГС проводится в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 6142-2008.

Испытания провел
Руководитель сектора
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

Т.А. Попова

Инженер



А.В. Кутузова

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Протоколы контроля стабильности

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 1

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Протокол № 1-ПМР/2023 от 17.03.2023 г.

Исследование метрологических характеристик Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019

Метрологическое исследование стабильности воспроизведения единицы молярной доли компонентов газовых смесей методом комплексной верификации

Объект исследования:	Первичные эталонные газовые смеси (ПЭГС) в баллонах под давлением, приготовленные на эталонном гравиметрическом комплексе А2
Аппаратура ГЭТ 154-2019:	Эталонная гравиметрическая установка А2.2 в составе эталонного комплекса для воспроизведения единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных смесях А2 Эталонные хроматографические и газоаналитические установки А1 – А13 в составе эталонного комплекса для воспроизведения единиц молярной доли, массовой доли компонентов в чистых газах и веществах, массовой доли и массовой концентрации этанола в водных растворах А1 Установка на базе газоанализатора Аэроника Б8.4 в составе эталонного комплекса газоанализаторов для измерений молярной доли компонентов в газовых смесях Б8
Методики измерений:	Хд 1.456.534-1-2 МИ «А2 Комплекс для воспроизведения единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных смесях. Методика измерений молярной доли компонентов в газовых смесях» Хд 1.456.533 МИ «А1 Комплекс для воспроизведения единиц молярной доли, массовой доли компонентов в чистых газах и веществах, массовой доли и массовой концентрации этанола в водных растворах. Методика определения молярной доли основного компонента в чистых газах» Хд 1.456.531 МИ «Методика измерений молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых смесях»
Даты проведения измерений:	12.01.2023 – 17.03.2023
Условия проведения измерений:	- температура окружающего воздуха от 19,6 °С до 21,1 °С; - атмосферное давление от 100,5 до 101,2 кПа; - относительная влажность от 42,4 до 45,1 %.

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 2

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

1. Приготовление калибровочных газовых смесей, применяемых для аттестации чистых газов на эталонном комплексе А1

Таблица 1.1 – Перечень технологических чистых газов, применяемых для приготовления калибровочных газовых смесей (комплект ТГС № 1)

Номер баллона	Объём, л	Тип	Номер паспорта	Основной компонент	Значение молярной доли основного компонента, %, не менее
33920	40	стальной	33268	CO	99,9
215074	40	стальной	17753	CH ₄	99,99
21021	40	стальной	17735	N ₂	99,999
1885	40	стальной	33263	CO ₂	99,99
21845	40	стальной	39004	Ar	99,9995
5484	10	стальной	17738	H ₂	99,999
3097	10	стальной	40839	O ₂	99,99
307585	40	стальной	37385	He	99,9999

Таблица 1.2 – Перечень технологических чистых газов, применяемых для приготовления калибровочных газовых смесей (комплект ТГС № 2)

Номер баллона	Объём, л	Тип	Номер паспорта	Основной компонент	Значение молярной доли основного компонента, %, не менее
45674	40	стальной	36268	CO	99,9
13919	40	стальной	17754	CH ₄	99,99
191990	40	стальной	28835	N ₂	99,999
11977	10	стальной	1223	CO ₂	99,99
207658	40	стальной	39384	Ar	99,9995
3122	40	стальной	37382	H ₂	99,999
2640	10	стальной	40840	O ₂	99,99
035001	40	стальной	45355	He	99,9999

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 3

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Таблица 1.3 – Перечень калибровочных газовых смесей, приготовленных гравиметрическим методом на эталонном комплексе А2 из комплекта ТГС № 1

Номер баллона	Объём, л	Тип	Определяемый компонент	Фоновый компонент	Значение молярной доли, $\mu\text{mol/mol}$	Расширенная неопределенность ($k=2$), $\mu\text{mol/mol}$
D997671	5	Luxfer	CO	He	5,7	0,3
D997679	5	Luxfer	CH ₄	He	5,7	0,3
D997684	5	Luxfer	N ₂	He	5,8	0,3
D997652	5	Luxfer	CO ₂	He	5,9	0,3
D997670	5	Luxfer	Ar	He	42,6	2,2
D997654	5	Luxfer	H ₂	He	5,7	0,3
D993320	5	Luxfer	O ₂	He	6,0	0,3
D974999	10	Luxfer	O ₂	N ₂	53,5	2,9
D975006	10	Luxfer	He	Ar	29,4	1,4

Таблица 1.4 – Перечень калибровочных газовых смесей, приготовленных гравиметрическим методом на эталонном комплексе А2 из комплекта ТГС № 2

Номер баллона	Объём, л	Тип	Определяемый компонент	Фоновый компонент	Значение молярной доли, $\mu\text{mol/mol}$	Расширенная неопределенность, ($k=2$) $\mu\text{mol/mol}$
D993350	5	Luxfer	CO	He	5,6	0,3
D993310	5	Luxfer	CH ₄	He	5,6	0,3
D993342	5	Luxfer	N ₂	He	5,9	0,3
D993332	5	Luxfer	CO ₂	He	5,9	0,3
D993311	5	Luxfer	Ar	He	44,8	2,3
D993388	5	Luxfer	H ₂	He	5,6	0,3
D993331	5	Luxfer	O ₂	He	5,9	0,3
D975047	10	Luxfer	O ₂	N ₂	53,1	2,9
D975044	10	Luxfer	He	Ar	28,2	1,4

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 4

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

2. Аттестация исходных чистых газов, применяемых для приготовления гравиметрическим методом первичных эталонных газовых смесей (ПЭГС)

Таблица 2.1 – Перечень исходных чистых газов, аттестованных на эталонном комплексе А1 и применяемых для приготовления гравиметрическим методом ПЭГС № 1

Номер баллона	D471450	
Тип баллона	Luxfer	
Объём баллона, л	50	
Номер паспорта	5170	
Основной компонент	CO	
Примеси		
Компонент	Значение молярной доли, μmol/mol	Расширенная неопределенность молярной доли (k=2), μmol/mol
CO ₂	14,0	1,0
N ₂	9,3	0,7
O ₂	0,5	0,25
H ₂	0,95	0,29
CH ₄	0,6	0,3
Номер баллона	22998	
Тип баллона	Стальной	
Объём баллона, л	40	
Номер паспорта	19862	
Основной компонент	N ₂	
Примеси		
Компонент	Значение молярной доли, μmol/mol	Расширенная неопределенность молярной доли (k=2), μmol/mol
CO	0,6	0,3
H ₂	2,3	0,2
O ₂	4,8	0,4
H ₂ O	4,2	0,6

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 5

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Таблица 2.2 – Перечень исходных чистых газов, аттестованных на эталонном комплексе А1 и применяемых для приготовления гравиметрическим методом ПЭГС № 2

Номер баллона	D471451	
Тип баллона	Luxfer	
Объём баллона, л	50	
Номер паспорта	5171	
Основной компонент	CO	
Примеси		
Компонент	Значение молярной доли, μmol/mol	Расширенная неопределенность молярной доли (k=2), μmol/mol
CO ₂	11,0	1,0
N ₂	8,2	0,7
O ₂	0,4	0,2
H ₂	1,1	0,2
CH ₄	0,8	0,3
Номер баллона	87833	
Тип баллона	Стальной	
Объём баллона, л	40	
Номер паспорта	144	
Основной компонент	N ₂	
Примеси		
Компонент	Значение молярной доли, μmol/mol	Расширенная неопределенность молярной доли (k=2), μmol/mol
CO	0,69	0,28
H ₂	2,12	0,24
O ₂	4,7	0,5
H ₂ O	3,1	0,6

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 6

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

3. Приготовление первичных эталонных газовых смесей гравиметрическим методом

Таблица 3.1 – Перечень ПЭГС, приготовленных гравиметрическим методом на эталонном комплексе А2

	ПЭГС № 1	ПЭГС № 2
Номер баллона	D993302	D993308
Тип баллона	Luxfer	Luxfer
Объём баллона, л	5	5
Определяемый компонент	CO	CO
Фоновый компонент	N ₂	N ₂
Значение молярной доли определяемого компонента, полученное по процедуре приготовления, %	2,503	2,506
Относительная расширенная неопределенность молярной доли определяемого компонента (k=2), %	0,12	0,12

4. Верификация на эталонном комплексе А1 первичных эталонных газовых смесей, приготовленных гравиметрическим методом

Таблица 3.1 – Результаты комплексной верификации

Гравиметрическое значение молярной доли оксида углерода X_i , %		Средние значения аналитического сигнала A_i , полученные при комплексной верификации на Б8.4, мВ		Кол-во изм.	Отн. стандартное отклонение, %	Отн. стандартная неопределенность верификации и $u_{вер}$, %	Отн. отклонение L между ПЭГС №1 и ПЭГС №2, %	Соответствие критерию $L \leq u_{вер}$
ПЭГС № 1	ПЭГС № 2	ПЭГС № 1	ПЭГС № 2					
2,503	2,506	371,47	372,03	7	0,04	0,06	0,03	соотв.

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 7

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

5. Выводы

5.1 Результат комплексной верификации ПЭГС положительный.

5.2 Относительное отклонение L между ПЭГС № 1 и ПЭГС № 2 составило 0,03%, что не превысило значение относительной стандартной неопределенности верификации $u_{\text{вер}}=0,06\%$.

5.3 Примененный метод комплексной верификации подтвердил стабильность воспроизведения единицы молярной доли компонентов на ГЭТ 154-2019.

Руководитель НИО 242,
ученый-хранитель ГЭТ 154-2019



А.В. Колобова

Инженер II категории НИО 242



М.О. Панина

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 1

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Протокол № 1-ПМР/2024 от 20.03.2024.

Исследование метрологических характеристик Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019

Метрологическое исследование стабильности воспроизведения единицы молярной доли компонентов газовых смесей методом комплексной верификации

Объект исследования	Первичные эталонные газовые смеси (ПЭГС) в баллонах под давлением, приготовленные на эталонном гравиметрическом комплексе А2
Аппаратура ГЭТ 154-2019	Эталонная гравиметрическая установка А2.2 в составе эталонного комплекса для воспроизведения единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных смесях А2 Эталонные хроматографические и газоаналитические установки А1 – А13 в составе эталонного комплекса для воспроизведения единиц молярной доли, массовой доли компонентов в чистых газах и веществах, массовой доли и массовой концентрации этанола в водных растворах А1
Методики измерений	Хд 1.456.534-1-2 МИ «А2 Комплекс для воспроизведения единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных смесях. Методика измерений молярной доли компонентов в газовых смесях» Хд 1.456.533 МИ «А1 Комплекс для воспроизведения единиц молярной доли, массовой доли компонентов в чистых газах и веществах, массовой доли и массовой концентрации этанола в водных растворах. Методика определения молярной доли основного компонента в чистых газах» Хд 1.456.531 МИ «Методика измерений молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых смесях»
Даты проведения измерений	10.01.2024 – 19.03.2024
Условия проведения измерений	- температура окружающего воздуха от 19,7 °С до 21,4 °С; - атмосферное давление от 100,1 до 101,4 кПа; - относительная влажность от 39,8 до 46,3 %

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 2

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

1 Приготовление калибровочных газовых смесей, применяемых для аттестации чистых газов на эталонном комплексе А1

Таблица 1.1 – Перечень технологических чистых газов, применяемых для приготовления калибровочных газовых смесей (комплект ТГС № 1)

Номер баллона	Объём, л	Тип	Номер паспорта	Основной компонент	Значение молярной доли основного компонента, %, не менее
15282	10	стальной	43254	H ₂	99,999
6933	40	стальной	43240	N ₂	99,999
50914	40	стальной	б/н	Ar	99,9995
1122	10	стальной	40360	O ₂	99,99
013016	40	стальной	34067	He	99,9999
11977	10	стальной	1223	CO ₂	99,99
2170158	40	стальной	б/н	CO	99,99
1659	10	стальной	37850	CH ₄	99,99

Таблица 1.2 – Перечень технологических чистых газов, применяемых для приготовления калибровочных газовых смесей (комплект ТГС № 2)

Номер баллона	Объём, л	Тип	Номер паспорта	Основной компонент	Значение молярной доли основного компонента, %, не менее
164025	40	стальной	42213	H ₂	99,999
5975	40	стальной	б/н	N ₂	99,999
436090	40	стальной	40353	Ar	99,9995
1152	10	стальной	40358	O ₂	99,99
1299	40	стальной	28121	He	99,9999
6078	10	стальной	б/н	CO ₂	99,99
D471451	40	стальной	5171	CO	99,99
27494	40	стальной	40361	CH ₄	99,99

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 3

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Таблица 1.3 – Перечень калибровочных газовых смесей, приготовленных гравиметрическим методом на эталонном комплексе А2 из комплекта ТГС № 1

Номер баллона	Объём, л	Тип	Определяемый компонент	Фоновый компонент	Значение молярной доли, млн ⁻¹	Расширенная неопределенность (k=2), млн ⁻¹
D997671	5	Luxfer	CO	He	5,7	0,3
D997679	5	Luxfer	CH ₄	He	5,7	0,3
D997684	5	Luxfer	N ₂	He	5,8	0,3
D997652	5	Luxfer	CO ₂	He	5,9	0,3
D997670	5	Luxfer	Ar	He	42,6	2,2
D997654	5	Luxfer	H ₂	He	5,7	0,3
D993320	5	Luxfer	O ₂	He	6,0	0,3
D974999	10	Luxfer	O ₂	N ₂	53,5	2,9
D975006	10	Luxfer	He	Ar	29,4	1,4

Таблица 1.4 – Перечень калибровочных газовых смесей, приготовленных гравиметрическим методом на эталонном комплексе А2 из комплекта ТГС № 2

Номер баллона	Объём, л	Тип	Определяемый компонент	Фоновый компонент	Значение молярной доли, млн ⁻¹	Расширенная неопределенность, (k=2) млн ⁻¹
D993350	5	Luxfer	CO	He	5,6	0,3
D993310	5	Luxfer	CH ₄	He	5,6	0,3
D993342	5	Luxfer	N ₂	He	5,9	0,3
D993332	5	Luxfer	CO ₂	He	5,9	0,3
D993311	5	Luxfer	Ar	He	44,8	2,3
D993388	5	Luxfer	H ₂	He	5,6	0,3
D993331	5	Luxfer	O ₂	He	5,9	0,3
D975047	10	Luxfer	O ₂	N ₂	53,1	2,9
D975044	10	Luxfer	He	Ar	28,2	1,4

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 4

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

2 Аттестация исходных чистых газов, применяемых для приготовления гравиметрическим методом первичных эталонных газовых смесей (ПЭГС)

Таблица 2.1 – Перечень исходных чистых газов, аттестованных на эталонном комплексе А1 и применяемых для приготовления гравиметрическим методом ПЭГС № 1

Номер баллона	15282	
Тип баллона	Стальной	
Объём баллона, л	10	
Номер паспорта	43254	
Основной компонент	Н ₂	
Примеси		
Компонент	Значение молярной доли, млн ⁻¹	Расширенная неопределенность молярной доли (k=2), млн ⁻¹
CO ₂	1,1	0,3
CO	0,9	0,3
He	1,2	0,3
N ₂	2,3	0,4
O ₂	0,6	0,3
Ar	0,8	0,3
CH ₄	2,6	0,4
Номер баллона	6933	
Тип баллона	Стальной	
Объём баллона, л	40	
Номер паспорта	43240	
Основной компонент	N ₂	
Примеси		
Компонент	Значение молярной доли, млн ⁻¹	Расширенная неопределенность молярной доли (k=2), млн ⁻¹
CO	0,7	0,3
H ₂	2,0	0,2
O ₂	2,8	0,4
H ₂ O	3,2	0,5

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 5

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Таблица 2.2 – Перечень исходных чистых газов, аттестованных на эталонном комплексе А1 и применяемых для приготовления гравиметрическим методом ПЭГС № 2

Номер баллона	164025	
Тип баллона	Стальной	
Объём баллона, л	40	
Номер паспорта	42213	
Основной компонент	Н ₂	
Примеси		
Компонент	Значение молярной доли, млн ⁻¹	Расширенная неопределенность молярной доли (k=2), млн ⁻¹
CO ₂	0,8	0,3
CO	0,7	0,3
He	1,5	0,3
N ₂	2,6	0,5
O ₂	0,5	0,2
Ar	0,9	0,3
CH ₄	2,2	0,4
Номер баллона	5975	
Тип баллона	Стальной	
Объём баллона, л	40	
Номер паспорта	б/н	
Основной компонент	N ₂	
Примеси		
Компонент	Значение молярной доли, млн ⁻¹	Расширенная неопределенность молярной доли (k=2), млн ⁻¹
CO	0,9	0,3
H ₂	2,6	0,4
O ₂	3,1	0,6
H ₂ O	2,1	0,5

3 Приготовление первичных эталонных газовых смесей гравиметрическим методом

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 6

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Таблица 3.1 – Перечень ПЭГС, приготовленных гравиметрическим методом на эталонном комплексе А2

	ПЭГС № 1	ПЭГС № 2
Номер баллона	16903	9296
Тип баллона	алюминиевый	алюминиевый
Объём баллона, л	10	4
Определяемый компонент	H ₂	H ₂
Фоновый компонент	N ₂	N ₂
Значение молярной доли определяемого компонента, полученное по процедуре приготовления, %	1,0021	1,0054
Относительная расширенная неопределенность молярной доли определяемого компонента (k=2), %	0,18	0,18

4 Верификация на эталонной установке А1.6 первичных эталонных газовых смесей, приготовленных гравиметрическим методом

Таблица 4.1 – Результаты комплексной верификации

Гравиметрическое значение молярной доли водорода X_i , %		Средние значения выходного сигнала (площади) A_i , полученные при комплексной верификации на А1.6, ед. сч.		Кол-во изм.	Отн. станд. р-тное отклонение, %	Отн. стандартная неопределенность верификации $u_{вер}$, %	Отн. отклонение L между ПЭГС №1 и ПЭГС №2, %	Соответствие критерию $L \leq u_{вер}$
ПЭГС № 1	ПЭГС № 2	ПЭГС № 1	ПЭГС № 2					
1,0021	1,0054	112,82	113,27	10	0,06	0,09	0,07	соотв.

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 7

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

5. Выводы

5.1 Результат комплексной верификации ПЭГС положительный.

5.2 Относительное отклонение L между ПЭГС № 1 и ПЭГС № 2 составило 0,07%, что не превысило значение относительной стандартной неопределенности верификации $u_{вер}=0,09\%$.

5.3 Примененный метод комплексной верификации подтвердил стабильность воспроизведения единицы молярной доли компонентов на ГЭТ 154-2019.

Руководитель НИО 242,
ученый-хранитель ГЭТ 154-2019



А.В. Колобова

Инженер II категории НИО 242



М.О. Панина

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 1

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Протокол № 1-ПМР/2025 от 21.03.2025.

Исследование метрологических характеристик Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019

Метрологическое исследование стабильности воспроизведения единицы молярной доли компонентов газовых смесей методом комплексной верификации

Объект исследования	Первичные эталонные газовые смеси (ПЭГС) состава O_2/N_2 в баллонах под давлением, приготовленные на эталонном гравиметрическом комплексе А2
Аппаратура ГЭТ 154-2019	Эталонная гравиметрическая установка А2.2 в составе эталонного комплекса для воспроизведения единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных смесях А2 Эталонные хроматографические и газоаналитические установки А1 – А13 в составе эталонного комплекса для воспроизведения единиц молярной доли, массовой доли компонентов в чистых газах и веществах, массовой доли и массовой концентрации этанола в водных растворах А1
Методики измерений	Хд 1.456.534-1-2 МИ «А2 Комплекс для воспроизведения единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных смесях. Методика измерений молярной доли компонентов в газовых смесях» Хд 1.456.533 МИ «А1 Комплекс для воспроизведения единиц молярной доли, массовой доли компонентов в чистых газах и веществах, массовой доли и массовой концентрации этанола в водных растворах. Методика определения молярной доли основного компонента в чистых газах» Хд 1.456.531 МИ «Методика измерений молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых смесях»
Даты проведения измерений	06.02.2025 – 20.03.2025
Условия проведения измерений	- температура окружающего воздуха от 19,8 °С до 21,6 °С; - атмосферное давление от 100,2 до 101,5 кПа; - относительная влажность от 40,2 до 45,8 %

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 2

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

1 Приготовление калибровочных газовых смесей, применяемых для аттестации чистых газов на эталонном комплексе А1

Таблица 1.1 – Перечень технологических чистых газов, применяемых для приготовления калибровочных газовых смесей (комплект ТГС № 1)

Номер баллона	Объём, л	Тип	Номер паспорта	Основной компонент	Значение молярной доли основного компонента, %, не менее
1190	10	стальной	18032	O ₂	99,99
26305	40	стальной	5579	N ₂	99,999
4435	10	стальной	18022	H ₂	99,999
2508	10	стальной	2238	CO ₂	99,99
2170158	40	стальной	б/н	CO	99,99
233012	40	стальной	18020	Ar	99,9995
2275	40	стальной	18034	CH ₄	99,99

Таблица 1.2 – Перечень технологических чистых газов, применяемых для приготовления калибровочных газовых смесей (комплект ТГС № 2)

Номер баллона	Объём, л	Тип	Номер паспорта	Основной компонент	Значение молярной доли основного компонента, %, не менее
6165	10	стальной	18033	O ₂	99,99
50279	40	стальной	5577	N ₂	99,999
3332	10	стальной	31112	H ₂	99,999
1885	10	стальной	33263	CO ₂	99,99
45674	40	стальной	36268	CO	99,99
234159	40	стальной	18021	Ar	99,9995
1330	40	стальной	5598	CH ₄	99,99

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 3

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Таблица 1.3 – Перечень калибровочных газовых смесей, приготовленных гравиметрическим методом на эталонном комплексе А2 из комплекта ТГС № 1

Номер баллона	Объём, л	Тип	Определяемый компонент	Фоновый компонент	Значение молярной доли, млн ⁻¹	Расширенная неопределенность (k=2), млн ⁻¹
D997671	5	Luxfer	CO	He	4,8	0,3
D997679	5	Luxfer	CH ₄	He	5,2	0,3
D997684	5	Luxfer	N ₂	He	5,3	0,3
D997652	5	Luxfer	CO ₂	He	5,2	0,3
D997670	5	Luxfer	Ar	He	40,1	2,2
D997654	5	Luxfer	H ₂	He	5,4	0,3
D993320	5	Luxfer	O ₂	He	5,8	0,3
D974999	10	Luxfer	O ₂	N ₂	49,9	2,9

Таблица 1.4 – Перечень калибровочных газовых смесей, приготовленных гравиметрическим методом на эталонном комплексе А2 из комплекта ТГС № 2

Номер баллона	Объём, л	Тип	Определяемый компонент	Фоновый компонент	Значение молярной доли, млн ⁻¹	Расширенная неопределенность, (k=2) млн ⁻¹
D993350	5	Luxfer	CO	He	5,1	0,3
D993310	5	Luxfer	CH ₄	He	5,1	0,3
D993342	5	Luxfer	N ₂	He	5,2	0,3
D993332	5	Luxfer	CO ₂	He	5,3	0,3
D993311	5	Luxfer	Ar	He	43,9	2,3
D993388	5	Luxfer	H ₂	He	5,4	0,3
D993331	5	Luxfer	O ₂	He	5,4	0,3
D975047	10	Luxfer	O ₂	N ₂	49,8	2,9

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 4

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

2 Аттестация исходных чистых газов, применяемых для приготовления гравиметрическим методом первичных эталонных газовых смесей (ПЭГС)

Таблица 2.1 – Перечень исходных чистых газов, аттестованных на эталонном комплексе А1 и применяемых для приготовления гравиметрическим методом ПЭГС № 1

Номер баллона	1067	
Тип баллона	Стальной	
Объём баллона, л	10	
Основной компонент	O ₂	
Примеси		
Компонент	Значение молярной доли, млн ⁻¹	Расширенная неопределенность молярной доли (k=2), млн ⁻¹
CO ₂	0,9	0,3
CO	0,7	0,3
N ₂	2,5	0,4
Ar	0,5	0,3
CH ₄	2,2	0,4
Номер баллона	50286	
Тип баллона	Стальной	
Объём баллона, л	40	
Основной компонент	N ₂	
Примеси		
Компонент	Значение молярной доли, млн ⁻¹	Расширенная неопределенность молярной доли (k=2), млн ⁻¹
CO	0,6	0,3
H ₂	2,1	0,2
O ₂	2,5	0,4
H ₂ O	2,9	0,5

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 5

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Таблица 2.2 – Перечень исходных чистых газов, аттестованных на эталонном комплексе А1 и применяемых для приготовления гравиметрическим методом ПЭГС № 2

Номер баллона	1099	
Тип баллона	Стальной	
Объём баллона, л	10	
Основной компонент	O ₂	
Примеси		
Компонент	Значение молярной доли, млн ⁻¹	Расширенная неопределенность молярной доли (k=2), млн ⁻¹
CO ₂	0,7	0,3
CO	0,5	0,3
He	1,2	0,3
N ₂	2,3	0,5
O ₂	0,3	0,2
Ar	0,7	0,3
CH ₄	2,0	0,4
Номер баллона	65246	
Тип баллона	Стальной	
Объём баллона, л	40	
Основной компонент	N ₂	
Примеси		
Компонент	Значение молярной доли, млн ⁻¹	Расширенная неопределенность молярной доли (k=2), млн ⁻¹
CO	0,7	0,3
H ₂	2,4	0,4
O ₂	2,8	0,6
H ₂ O	1,9	0,5

3 Приготовление первичных эталонных газовых смесей гравиметрическим методом

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 6

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Таблица 3.1 – Перечень ПЭГС, приготовленных гравиметрическим методом на эталонном комплексе А2

	ПЭГС № 1	ПЭГС № 2
Номер баллона	231422179	231422157
Тип баллона	алюминиевый	алюминиевый
Объём баллона, л	4	4
Определяемый компонент	O ₂	O ₂
Фоновый компонент	N ₂	N ₂
Значение молярной доли определяемого компонента, полученное по процедуре приготовления, %	0,5022	0,5019
Относительная расширенная неопределенность молярной доли определяемого компонента (k=2), %	0,16	0,16

4 Верификация на эталонной установке А1.5 первичных эталонных газовых смесей, приготовленных гравиметрическим методом

Таблица 4.1 – Результаты комплексной верификации

Гравиметрическое значение молярной доли кислорода X_i , %		Кол-во изм.	Отн. стандартное отклонение, %	Отн. стандартная неопределенность верификации $u_{вер}$, %	Отн. отклонение L между ПЭГС №1 и ПЭГС №2, %	Соответствие критерию $L \leq u_{вер}$
ПЭГС № 1	ПЭГС № 2					
0,5022	0,5019	10	0,06	0,08	0,06	соотв.

	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» ГЭТ 154

НИО № 242

Всего листов 7, лист № 7

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

5. Выводы

5.1 Результат комплексной верификации ПЭГС положительный.

5.2 Относительное отклонение L между ПЭГС № 1 и ПЭГС № 2 составило 0,06 %, что не превысило значение относительной стандартной неопределенности верификации $u_{вер}=0,08\%$.

5.3 Примененный метод комплексной верификации подтвердил стабильность воспроизведения единицы молярной доли компонентов на ГЭТ 154-2019.

Руководитель НИО 242,
ученый-хранитель ГЭТ 154-2019



А.В. Колобова

Инженер II категории НИО 242



М.О. Панина

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Акты внедрения

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)

190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19
тел.: (812) 251-76-01, факс: (812) 713-01-14, e-mail: info@vniim.ru

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

А.Н. Пронин

«11» июня 2025 г.



АКТ

о внедрении результатов диссертации

на соискание ученой степени доктора технических наук

Колобовой Анны Викторовны

на тему «Развитие системы метрологического обеспечения промышленного
производства больших объемов стандартных образцов состава газовых смесей»

Председатель комиссии: Чекирда К.В., к.т.н., зам. генерального директора

Члены комиссии: Окрепилов М.В., д.т.н., зам. генерального директора
по качеству и образовательной деятельности

Неклюдова А.А., к.т.н., главный метролог

Составили настоящий акт о том, что результаты диссертационного исследования Колобовой Анны Викторовны на тему «Развитие системы метрологического обеспечения промышленного производства больших объемов стандартных образцов состава газовых смесей», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, внедрены в деятельность ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

Результаты диссертационной работы нашли применение при:

– совершенствовании Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019, включающего высокоточные эталонные комплексы и установки;

– разработке методик измерений, реализующих высокоточные методы воспроизведения и передачи единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах на эталонных комплексах и установках ГЭТ 154-2019;

– разработке 14 типов эталонов сравнения – стандартных образцов состава искусственных газовых смесей и изотопного состава смесей в баллонах под давлением, в том числе в баллонах отечественного производства;

– разработке 14 типов эталонов сравнения – стандартных образцов состава чистых газов в баллонах под давлением;

– разработке Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах;

– участии в международных ключевых сличениях под эгидой BIPM и COOMET (более 370 позиций калибровочно-измерительных возможностей по состоянию на 2025 год).

Внедрение результатов диссертации Колобовой А.В. позволило усовершенствовать систему метрологического обеспечения единства измерений в области физико-химических измерений и обеспечить прослеживаемость большого объема выпускаемых в Российской Федерации стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением 0, 1 и 2 разрядов к ГЭТ 154-2019.

Председатель комиссии:

зам. генерального директора  К.В. Чекирда
«11» июня 2025 г.

Члены комиссии:

зам. генерального директора
по качеству и образовательной
деятельности  М.В. Окрепилов
«11» июня 2025 г.

главный метролог

 А.А. Неклюдова
«11» июня 2025 г.

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ФГУП «СПО «Аналитприбор»

В.Н. Антонов

« 19 »

2025 г.



АКТ

о внедрении результатов диссертации
на соискание ученой степени доктора технических наук

Колобовой Анны Викторовны

на тему «Развитие системы метрологического обеспечения промышленного производст-
ва больших объемов стандартных образцов состава газовых смесей»

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационного исследования Колобовой Анны Викторовны на тему «Развитие системы метрологического обеспечения промышленного производства больших объемов стандартных образцов состава газовых смесей», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, применяются в деятельности ФГУП «СПО «Аналитприбор».

Результаты диссертационной работы нашли применение при:

- аттестации вторичного и рабочего эталонов, предназначенных для выпуска стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением 0, 1 и 2 разрядов (далее – СО), с применением эталонов сравнения – стандартных образцов состава газовых смесей;
- испытаниях в целях утверждения типа СО на ГЭТ 154-2019 с применением эталонов сравнения – стандартных образцов состава газовых смесей;
- выпуске СО в количестве более 3000 экземпляров в год с применением эталонов сравнения – стандартных образцов состава газовых смесей в целях метрологического обеспечения (испытания, поверка) средств измерений содержания компонентов в газовых средах, в первую очередь изготавливаемых «ФГУП «СПО «Аналитприбор».

Таким образом, результаты диссертационной работы Колобовой А.В. позволили обеспечить постоянный объем выпуска СО, в том числе в целях метрологического обеспечения средств измерений содержания компонентов в газовых средах, в первую очередь изготавливаемых «ФГУП «СПО «Аналитприбор».

Начальник газовой станции-
заместитель главного метролога
ФГУП «СПО «Аналитприбор»

Тертышная Т.А.

« 19 » июня 2025 г.

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора

ФБУ «Нижегородский ЦСМ»

А.В. Айзенберг

«19» июня 2025 г.



АКТ

о внедрении результатов диссертации
на соискание ученой степени доктора технических наук
Колобовой Анны Викторовны
на тему «Развитие системы метрологического обеспечения промышленного производства
больших объемов стандартных образцов состава газовых смесей»

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационного исследования Колобовой Анны Викторовны на тему «Развитие системы метрологического обеспечения промышленного производства больших объемов стандартных образцов состава газовых смесей», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, применяются в деятельности ФБУ «Нижегородский ЦСМ».

Результаты диссертационной работы нашли применение при:

- аттестации вторичного и рабочего эталонов, предназначенных для выпуска стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением 0, 1 и 2 разрядов (далее – СО), с применением эталонов сравнения – стандартных образцов состава газовых смесей;
- испытаниях в целях утверждения типа СО на ГЭТ 154-2019 с применением эталонов сравнения – стандартных образцов состава газовых смесей;
- выпуске СО в количестве более 3000 экземпляров в год с применением эталонов сравнения – стандартных образцов состава газовых смесей.

Таким образом, результаты диссертационной работы Колобовой А.В. позволили обеспечить постоянный объем выпуска стандартных образцов состава газовых смесей 0, 1 и 2 разряда в баллонах под давлением.

Начальник отдела физико-химических и оптико-физических измерений и испытаний

Т.Н. Смыслова

«19» июня 2025 г.



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

АО «ЛГР»

А.А. Карловский

» 2025 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертации
на соискание ученой степени доктора технических наук
Колобовой Анны Викторовны
на тему «Развитие системы метрологического обеспечения промышленного производства
больших объемов стандартных образцов состава газовых смесей»

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационного исследования Колобовой Анны Викторовны на тему «Развитие системы метрологического обеспечения промышленного производства больших объемов стандартных образцов состава газовых смесей», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, применяются в деятельности Акционерного общества «Линде Газ Рус» (АО «ЛГР»).

Результаты диссертационной работы нашли применение при:

- создании вторичного эталона нового поколения, включающего комплекс аппаратуры для измерений молярной доли примесей в чистых газах, и гравиметрическую аппаратуру для приготовления газовых смесей, предназначенного для выпуска стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением 0 разряда;
- аттестации вторичного эталона нового поколения с применением эталонов сравнения – стандартных образцов состава чистых газов;
- испытаниях в целях утверждения типа стандартных образцов (СО) на ГЭТ 154-2019 с применением эталонов сравнения – стандартных образцов состава газовых смесей;
- выпуске СО 1 и 2 разряда в баллонах под давлением с применением СО состава газовых смесей 0 разряда.

Таким образом, результаты диссертационной работы Колобовой А.В. позволили обеспечить постоянный объем выпуска (более 4500 экземпляров в год) стандартных образцов состава газовых смесей 1 и 2 разряда в баллонах под давлением.

Руководитель отдела контроля качества,
специалист ответственный за хранение и применение
эталонов АО «Линде Газ Рус»

 Царькова Н.Г.
«16» июня 2025 г.