

ГАЗОВЫЕ СМЕСИ КАК СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА

Конопелько Л.А., Колобова А.В., Нежиховский Г.Р., Анистратов О.В.

В статье приведены сведения об этапах развития номенклатуры стандартных образцов состава газовых смесей (ГСО ПГС) в СССР и в Российской Федерации. К 2015 году в Российской Федерации сформирована и успешно реализуется схема передачи единиц величин молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах с применением Государственного первичного эталона единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах ГЭТ 154 стандартным образцам ГСО ПГС в целях установления и демонстрации метрологической прослеживаемости и обеспечения единства измерений по этим величинам в стране.

Ключевые слова: стандартные образцы состава газовых смесей, ГСО-ПГС, поверочные газовые смеси, утвержденного типа стандартные образцы состава, ГСО состава газовых смесей.

✓ **Ссылка при цитировании:** Газовые смеси как стандартные образцы состава / Конопелько Л.А. [и др.] // Стандартные образцы. 2015. № 2. С. 56–61.

Авторы:

КОНОПЕЛЬКО Л.А.

Руководитель научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», д-р техн. наук, профессор
Российская Федерация, 190005,
Санкт-Петербург, Московский пр-т, 19
Тел.: 8 (812) 315-11-45
Факс: 8 (812) 315-15-17
E-mail: lkonop@b10.vniim.ru

НЕЖИХОВСКИЙ Г.Р.

Руководитель лаборатории исследований в области эталонных материалов ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», канд. техн. наук

АНИСТРАТОВ О.В.

Ведущий инженер ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
E-mail: aov@b10.vniim.ru

КОЛОБОВА А.В.

Уполномоченный по качеству, руководитель сектора организации, планирования и прогнозирования работ в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», канд. техн. наук
Тел.: 8 (812) 315-11-45
E-mail: akol@b10.vniim.ru

Развитие промышленности в СССР привело к появлению новых видов продукции, в том числе и метрологического назначения, таких как газовые смеси известного состава. В 1950–1960-е годы подобные смеси выпускались на газосмесительных станциях приборостроительных предприятий и применялись в основном непосредственно на этих предприятиях. В 1970-е годы, по инициативе Госстандарта СССР, в ряде регионов страны было организовано промышленное производство газовых смесей в баллонах под давлением. Был разработан государственный стандарт, регламентирующий технические требования и методы испытаний автоматических газоанализаторов [1].

В связи с этим на газоанализаторы стали повсеместно распространяться метрологические нормы и правила, в частности правило об их поверке: первичной – при выпуске из производства, периодической – при эксплуатации. Резко возросла потребность в газовых смесях, приготавливаемых и хранящихся в баллонах под давлением. За такими смесями закрепилось название «поверочные газовые смеси» (ПГС). Рост потребности в газовых смесях для градуировки и поверки газоанализаторов стимулировал интенсивное обсуждение путей решения возникающих организационных и научно-технических проблем.

В ходе обсуждения был проанализирован опыт, накопленный отечественными и зарубежными метрологическими организациями, газосмесительными станциями приборостроительных предприятий, зарубежными фирмами-изготовителями газовых смесей [2–5]. Было признано необходимым перейти к промышленному производству ПГС. Вместе с тем выявилось, что накопленные теоретический базис и практический опыт не являлись достаточными для решения задач, возникающих при промышленном производстве широкой номенклатуры газовых смесей. Прежде всего это касалось технологических задач (дозирование и перемешивание газов), а также нормативного и метрологического обеспечения производства [6]. По итогам обсуждения на уровне руководства Госстандарта и заинтересованных министерств в 1974 году была принята программа организации в СССР производства ПГС. Предусматривалось создание в различных регионах страны 6–8 специализированных промышленных участков (на базе предприятий, выпускающих чистые газы), обеспечивающих в совокупности выпуск до 200 тыс. м³ ПГС в год [7, 8].

Реализация этой программы началась с середины 1970-х годов. Производство ПГС было организовано на Балашихинском кислородном заводе, Московском газоперерабатывающем заводе, Ленинградском заводе по

производству технических газов, Смоленском ПО «Аналитприбор», ПО «Выруприбор» (Эстония), Котовском автогенном заводе, Днепропетровском кислородном заводе (Украина). Кроме того, ПГС изготавливались на газовых станциях в НТО АН СССР и ВНИИМ (Ленинград), ВНИИ аналитического приборостроения (Киев), УкрЦСМ, СКБ средств аналитической техники (Ужгород). Синхронно с организацией производства ПГС осуществлялись мероприятия по его нормативному и метрологическому обеспечению. Основные работы в этом направлении проводились Д.О. Гореликом, Л.А. Конопелько, А.В. Бобылёвым, Л.И. Грязиной, Г.Р. Нежиховским во ВНИИМ, М.С. Рожновым в УкрЦСМ, В.А. Егоровым на Балашихинском кислородном заводе, Г.Л. Розиновым и В.М. Мацневым в НПО «Химавтоматика» (Москва), Г.И. Гридчиной и Н.П. Белашом во ВНИИ аналитического приборостроения, В.М. Немцем в Ленинградском государственном университете [9–19].

К 1986 году были введены в действие значительные производственные мощности для производства ПГС, подготовлен круг квалифицированных специалистов, накоплен опыт взаимодействия изготовителей с потребителями. Объем выпуска ПГС достиг 70 тыс. экземпляров. Действовало 12 технических условий, распространяющихся на различные виды ПГС и разработанных организациями, относящимися к трем министерствам. Для установления (контроля) метрологических характеристик применялось более 15 типов образцовых аналитических установок, в том числе ряд автоматизированных газоанализаторов. Для поверки некоторых из них стали применять высокоточные смеси, приготавливаемые Балашихинским кислородным заводом и ВНИИ аналитического приборостроения. Широкое внедрение ПГС в метрологическую практику обусловило необходимость закрепления их правового статуса в ряду средств измерений и распространения на ПГС в полном объеме правил и норм законодательной метрологии. Рассматривалась возможность решения этой задачи на основе двух альтернативных концепций: «ПГС – разновидность мер» и «ПГС – разновидность стандартных образцов состава» [20]. Решением Госстандарта за основу была принята вторая концепция. В связи с этим в дальнейшем наряду с термином «поверочная газовая смесь», отражающим технический аспект данного объекта, стал применяться термин «стандартный образец состава газовой смеси», который отражает правовой статус объекта.

В 1987 году при участии ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» и ФГУП «УНИИМ» были внесены в Государственный реестр стандартных образцов 375 типов

стандартных образцов. При этом стандартные образцы выпускались на нескольких десятках предприятий по единым техническим условиям, что обеспечивало выполнение текущих задач в условиях «плановой экономики».

В 1980-х годах во ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» началось создание первичного эталона единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах (в настоящее время утвержден в качестве Государственного (ГЭТ-154) постановлением Госстандарта России от 01.02.2002 № 12). В основу эталона положен ряд физико-химических методов (хроматографический, гравиметрический, фотометрический, спектрофотометрический, оптико-акустический, флуоресцентный, хемилюминесцентный, магнитомеханический, интерферометрический, электрохимический), обеспечивающих воспроизведение, хранение и передачу размера единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах. Состав эталона:

- эталонный комплекс для аттестации чистых газов и веществ;
- эталонный газосмесительный гравиметрический комплекс;
- эталонный гравиметрический комплекс для воспроизведения единицы массовой концентрации;
- эталонный комплекс динамического смешения газов (масштабного преобразования);
- эталонный комплекс объемного масштабного преобразования;
- эталонный комплекс для воспроизведения и передачи размера единицы массовой концентрации озона;
- эталонный спектрофотометрический комплекс для передачи размера единицы молярной доли компонентов;
- эталонный хроматографический комплекс для передачи размера единицы массовой концентрации органических компонентов;
- эталонный хроматографический комплекс для передачи размера единицы молярной доли компонентов в природном газе;
- эталонный оптико-акустический комплекс для передачи размера единицы молярной доли компонентов;
- эталонный флуоресцентный комплекс для передачи размера единицы молярной доли компонентов;
- эталонный хемилюминесцентный комплекс для передачи размера единицы молярной доли компонентов;
- эталонный магнитомеханический и интерферометрический комплекс для передачи размера единицы молярной доли компонентов;
- эталонный электрохимический комплекс для передачи размера единицы массовой концентрации компонентов.

В работе по его созданию принимали участие Л.А. Конопелько, Ю.А. Кустиков, Г.Р. Нежиховский и др.

За период с 1997 по 2014 год ВНИИМ принял участие в 67 сличениях, проводимых под эгидой международных метрологических организаций (CCQM, EUROMET, BIPM, APMP и др.). На основании результатов этих сличений высшие измерительные и калибровочные возможности были зарегистрированы в базе данных Международного бюро мер и весов (<http://kcdb.bipm.org/AppendixC>).

В 2002 году был принят Межгосударственный стандарт на государственную поверочную схему для средств измерений содержания компонентов в газовых средах (в настоящее время действует редакция 2008 года) [21], а в 2011 году – Национальный стандарт, содержащий общие метрологические технические требования к стандартным образцам состава газовых смесей [22].

С ростом парка газоаналитических приборов росло и количество типов стандартных образцов газовых смесей, и на начало 2014 года общее количество составило более 1400 типов (при общем количестве утвержденных типов стандартных образцов около 5000), при этом менялись количество и форма собственности предприятий-изготовителей, номенклатура выпускаемых стандартных образцов состава газовых смесей дублировалась, что приводило к существенному росту количества типов стандартных образцов и путанице. В связи с этим ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» с 2013 года разрабатывает и реализует концепцию «широкоформатных» типов стандартных образцов состава газовых смесей. При этом в один тип включаются однородные компоненты, объединенные по технологии приготовления, что приводит к уменьшению количества действующих типов стандартных образцов.

Дальнейшее развитие системы стандартных образцов состава газовых смесей связано с совершенствованием концепции «широкоформатных» типов стандартных образцов, создание комплексов вторичных и разрядных эталонов для аттестации стандартных образцов на предприятиях-изготовителях, разработки нормативных документов, реализующих требования ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий», ГОСТ Р 8.284–2013 / Руководство ИСО 34:2009 «ГСИ. Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов», ISO 17034 «General requirements for the competence of reference material producers» и других международных стандартов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горелик Д.О., Конопелько Л.А. Методы и средства поверки газоанализаторов на основные промышленные газы // Измерительная техника. 1974. № 6. С. 41–43.
2. ГОСТ 13320–69. Приборы газоаналитические промышленные автоматические непрерывного действия. Общие технические требования. М.: Изд-во стандартов, 1969. 22 с.
3. Оршанский Д.Л. // Тезисы докладов симп. «Чистые вещества и технические средства эталонирования аналитических приборов». АН СССР. Л., 1973. С. 10–11.
4. Коллеров Д.К. // Тезисы докладов симп. «Чистые вещества и технические средства эталонирования аналитических приборов». АН СССР. Л., 1973. С. 12–15.
5. Яблонская Н.Ф. // Тезисы докладов симп. «Чистые вещества и технические средства эталонирования аналитических приборов». АН СССР. Л., 1973. С. 31–32.
6. Грязина Л.И., Оршанский Д.Л. Чистые газы для приготовления поверочных газовых смесей // Измерительная техника. 1975. № 6. С. 58–60.
7. Состояние и задачи метрологического обеспечения народного хозяйства в области газоаналитических измерений / В.И. Винник [и др.] // Измерительная техника. 1975. № 6. С. 49–50.
8. Горелик Д.О. Метрологическое обеспечение газоаналитических измерений. сер. Метрологическое обеспечение измерений. М.: ВНИИКИ, 1976. 72 с.
9. Соколов Б.К. [и др.] // Кислородная промышленность: реф. сб. 1975. № 1. С. 3–5.
10. Поверочные газовые смеси / К.Н. Войнов [и др.] // Измерительная техника. 1975. № 6. С. 67–68.
11. Соколов Б.К., Егоров В.А., Лисняк В.Е. Поверочные газовые смеси. Обзоры по отдельным производствам химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ, 1976. Вып. 16 (106). 42 с.
12. Нежиховский Г.Р., Панасенко Л.М. Метрологическое обеспечение производства поверочных газовых смесей // Измерительная техника. 1981. № 9. С. 67–69.
13. Егоров В.А. Промышленное производство газовых смесей // Обзор. информ. сер. «Кислородная промышленность». М.: НИИТЭХИМ, 1984. 20 с.
14. Горелик Д.О., Грязина Л.И., Конопелько Л.А. Организация поверки газоанализаторов атмосферы // Обз. информ. сер. «Метрологическое обеспечение измерений». М.: Госстандарт, ВНИИКИ, 1982. Вып. 3. 64 с.
15. Метрологическое обеспечение аналитических приборов и систем / Г.И. Гридчина [и др.]. Киев: ВНИИАП, 1979. С. 64–69.
16. Бобылёв А.В. Исследования в области газоаналитических измерений // Труды метрологических ин-тов СССР. 1978. Вып. 222 (282). С. 15–25.
17. Современные физические методы и средства газоаналитических измерений / Н.П. Белаш [и др.]. Киев: ВНИИАП, 1986. С. 156–164.
18. Немец В.М., Петров А.А., Соловьев А.А. Спектральный анализ неорганических газов. Л.: Химия, 1988. 240 с.
19. Нежиховский Г.Р., Розин Г.Л. Метрологическое обеспечение измерений концентрации газов и теплофизических величин // Госстандарт, НПО «ВНИИМ им.Д.И. Менделеева». Л., 1986. С. 47–57.
20. О развитии системы стандартных образцов в связи с перспективой их промышленного выпуска / М.Г. Козлов [и др.] // Стандартные образцы в практической деятельности государственной и ведомственной метрологических служб: тез. докл. Всесоюз. науч.-технич. конф. Свердловск, 1986. С. 26–27.
21. ГОСТ 8.578–2008 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах». М.: Стандартинформ, 2008. 16 с.
22. ГОСТ Р 8.776–2011 «ГСИ. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования». М.: Стандартинформ, 2013. 19 с.

GAS MIXTURE AS REFERENCE MATERIALS OF COMPOUNDS

L.A. Konopel'ko, A.V. Kolobova, G.R. Nezhikhovskiy, O.V. Anistratov

The article considers the main stages of development of nomenclature of gas mixture reference materials (RMs-CGM) during USSR and the Russian Federation. Nowadays in the Russian Federation there is a successful scheme for the transfer of units of mole and mass fraction in gas environments to RMs-CGM using the State primary standard of units of mole and mass fraction of components in gas environments GET 154 for the purposes of establishing and demonstrating the metrological traceability and ensuring the uniformity of measurement of these values in the Russian Federation.

Key words: standard samples of gas mixtures, calibration gas mixtures, approved type standard samples composition, GSO composition of gas mixtures.

✓ **When quoting reference:** Konopel'ko L.A., Kolobova A.V., Nezhikhovskiy G.R., Anistratov O.V. Gazovye smesi kak standartnye obraztsy sostava [Gas mixture as reference materials of compounds]. *Standartnye obraztsy – Reference materials*, 2015, No. 2, pp. 56–61. (In Russian).

REFERENCES:

- Gorelik D.O., Konopel'ko L.A. Metody i sredstva poverki gazoanalizatorov na osnovnye promyshlennye gazy [Methods and verification instruments of gas analyzers for main industrial gases]. *Izmeritel'naya tekhnika – Measurement Techniques*, 1974, No. 6, pp. 41–43. (In Russian).
- GOST 13320–69. Pribory gazoanaliticheskie promyshlennye avtomaticheskie nepreryvnogo deistviia. Obshchie tekhnicheskie trebovaniia. [Automatic industrial gas analytic instruments of continuous use. Basic technical requirements]. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1969, 22 p. (In Russian).
- Orshanskij D.L. *Tezisy dokladov simpoziuma "Chistye veshchestva i tekhnicheskie sredstva etalonirovaniia analiticheskikh priborov" AN SSSR [Pure substances and technical equipment of standardization for analytical instruments of USSR Academy of Science. Symposium Abstracts]*. Leningrad, 1973, pp. 10–11. (In Russian).
- Kollerov D.K. *Tezisy dokladov simpoziuma "Chistye veshchestva i tekhnicheskie sredstva etalonirovaniia analiticheskikh priborov" AN SSSR [Pure substances and technical equipment of standardization for analytical instruments of USSR Academy of Science. Symposium Abstracts]*. Leningrad, 1973, pp. 12–15 (In Russian).
- Iablonskaia N.F. *Tezisy dokladov simpoziuma "Chistye veshchestva i tekhnicheskie sredstva etalonirovaniia analiticheskikh priborov" AN SSSR [Pure substances and technical equipment of standardization for analytical instruments of USSR Academy of Science. Symposium Abstracts]*. Leningrad, 1973, pp. 31–32. (In Russian).
- Griazina L.I., Orshanskij D.L. Chistye gazy dlia prigotovleniia poverochnykh gazovykh smesei [Pure gases to prepare control gas mixtures]. *Izmeritel'naya tekhnika – Measurement Techniques*, 1975, No. 6, pp. 58–60. (In Russian).
- Vinnik V.I., Gorelik D.O., Kollerov D.K., Rudnev A.P., Torbeev Iu.V. Sostoianie i zadachi metrologicheskogo obespecheniia narodnogo khoziaistva v oblasti gazoanaliticheskikh izmerenii [Situation and tasks of metrological assurance of national economy in the field of gas analytical measurements]. *Izmeritel'naya tekhnika – Measurement Techniques*, 1975, No. 6, pp. 49–50. (In Russian).
- Gorelik D.O. *Metrologicheskoe obespechenie gazoanaliticheskikh izmerenii. Seriya "Metrologicheskoe obespechenie izmerenii" [Metrological assurance of gas analytical measurements. Metrological assurance of measurements]*. Moscow, VNIKI Publ., 1976, 72 p. (In Russian).
- Sokolov B.K. et al. *Referativnyj sbornik "Kislorodnaia promyshlennost'" [Abstract album "Oxygenous industry"]*. 1975, No. 1, pp. 3–5. (In Russian).
- Vojnov K.N., Griazina L.I., Nezhikhovskiy G.R., Sokolov B.K. Poverochnye gazovye smesi [Control gas mixture]. *Izmeritel'naya tekhnika – Measurement Techniques*, 1975, No. 6, pp. 67–68. (In Russian).

11. Sokolov B.K., Egorov V.A., Lisniak V.E. *Poverochnnye gazovye smesi. Obzory po otdel'nym proizvodstvam khimicheskoi promyshlennosti [Control gas mixture. Reviews for different chemical productions]*. Moscow, NIIEkhim Publ., 1976, vol. 16 (106), 42 p.
 12. Nezhikhovskij G.R., Panasenko L.M. Metrologicheskoe obespechenie proizvodstva poverochnnykh gazovykh smesei [Metrological assurance for control gas mixture production]. *Izmeritel'naiia tekhnika – Measurement Techniques*, 1981, No. 9, pp. 67–69. (In Russian).
 13. Egorov V.A. Promyshlennoe proizvodstvo gazovykh smesei [Industrial production of control gas mixtures]. *Obzornaia informatsiia. Seriia "Kislородnaia promyshlennost' "* [Reviews, Series. Oxygenous industry]. Moscow, NIIEkhim Publ., 1984. 20 p. (In Russian).
 14. Gorelik D.O., Griazina L.I., Konopel'ko L.A. Organizatsiia poverki gazoanalizatorov atmosfery: Obzornaia informatsionnaia seriia "Metrologicheskoe obespechenie izmerenij." [Organization of atmosphere gas analyzer verification: Reviews of series "Metrological assurance of measurements"]. Moscow, Gosstandart, VNIKI Publ., 1982, vol. 3, 64 p. (In Russian).
 15. Gridchina G.I. et al. *Metrologicheskoe obespechenie analiticheskikh priborov i sistem [Metrological assurance of analytical instruments and systems]*. Kiev, VNIIP Publ., 1979. 64–69 pp. (In Russian).
 16. Bobylev A.V. Issledovaniia v oblasti gazoanaliticheskikh izmerenij [Research in the fields of gas analytical measurements]. *Trudy metrologicheskikh institutov SSSR – USSR Metrological Institutes Proceedings*. 1978, vol. 222 (282), pp. 15–25. (In Russian).
 17. Belash N.P. et al. *Sovremennye fizicheskie metody i sredstva gazoanaliticheskikh izmerenij [Actual physical methods and instruments of gas analytical measurements]*. Kiev, VNIIP Publ., 1986, pp. 156–164. (In Russian).
 18. Nemets V.M., Petrov A.A., Solov'ev A.A. *Spektral'nyj analiz neorganicheskikh gazov [Spectral analysis of non-organic gases]*. Leningrad, Chemistry Publ., 1988, 240 p.
 19. Nezhikhovskij G.R., Rozinov G.L. *Metrologicheskoe obespechenie izmerenij kontsentratsii gazov i teplofizicheskikh velichin [Metrological assurance of measurements of gases concentration and thermophysical values]*. Leningrad, Gosstandart, NPO "VNIIM im. D.I. Mendeleeva" Publ., 1986, pp. 47–57. (In Russian).
 20. Kozlov M.G., Nezhikhovskij G.R., Oleinik B.N., Selivanov M.N. O razvitii sistemy standartnykh obraztsov v sviazi s perspektivoy ikh promyshlennogo vypuska [On development of reference material system in relation to perspectives of their commercialization]. *Tezisy dokladov Vsesoiuznoj nauchno-tekhnicheskoi konferentsii "Standartnye obraztsy v prakticheskoi deiatel'nosti gosudarstvennoj i vedomstvennoj metrologicheskikh sluzhb" [Abstracts of All-Union scientific and technical conference "Reference materials in practice of State and departmental metrological services"]*. Sverdlovsk, 1986, pp. 26–27. (In Russian).
 21. GOST 8.578–2008 GSI. Gosudarstvennaia poverochnaia skhema dlia sredstv izmerenij soderzhaniia komponentov v gazovykh sredakh [State system for ensuring the uniformity of measurements. State verification scheme for measuring instruments of the content of components in gaseous media]. Moscow, Standartinform Publ., 2008, 16 p. (In Russian).
 22. GOST R 8.776–2011 GSI. Standartnye obraztsy sostava gazovykh smesei. Obshchie metrologicheskie i tekhnicheskie trebovaniia [State system for ensuring the uniformity of measurements. Certified reference materials of composition of gas mixtures. General metrological and technical requirements]. Moscow, Standartinform Publ., 2013, 19 p. (In Russian).
-