

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Обзорная статья

УДК 543.27:006.82

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-76-88>



Динамические методы приготовления газовых смесей

А. В. Колобова , А. В. Мальгинов, А. А. Нечаев , В. А. Кошев

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия
 nech@bl0.vniim.ru

Аннотация: Метрологическое обеспечение газоаналитических измерений осуществляется путем передачи единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов от Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах средствам измерения содержания компонентов в газовых средах. В качестве средств передачи используются стандартные образцы состава газовых смесей в баллонах под давлением, а также генераторы газовых смесей, на выходе которых получается газовая смесь с известными метрологическими характеристиками.

Основной проблемой при приготовлении газовых смесей в баллонах под давлением является обеспечение долговременной стабильности смеси. Использование динамических методов, реализуемых в генераторах газовых смесей, когда приготавливаемая газовая смесь используется непосредственно с выхода генератора, позволяет существенно минимизировать или полностью избежать этой проблемы.

Современный рынок обеспечен генераторами газовых смесей отечественного и зарубежного производства. Актуальным представляется сравнительный анализ различных способов дозирования исходных компонентов, реализуемых в генераторах газовых смесей и используемых для метрологического обеспечения газоаналитических измерений.

Практическая значимость представленного в статье исследования заключается в проведенном анализе метрологических, технических и эксплуатационных характеристик генераторов, реализующих различные методы дозирования компонентов газовых смесей. Материал статьи может быть использован производителями данных средств измерений для выработки оптимальных технических решений при разработке и создании новых типов генераторов и динамических установок, предназначенных для воспроизведения и передачи единиц содержания компонентов в газовых средах. Представленный обзор может быть полезен также преподавателям и студентам профильных специальностей высшей школы для углубления знаний в области метрологического обеспечения газоаналитических измерений.

Ключевые слова: газовые смеси, статические методы, динамические методы, генераторы газовых смесей, расход газа, массовая концентрация, молярная доля

Ссылка при цитировании: Динамические методы приготовления газовых смесей / А. В. Колобова [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 4. С. 76–88. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-76-88>.

Статья поступила в редакцию 11.04.2024; одобрена после рецензирования 12.09.2024; принята к публикации 25.12.2024.

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Review Article

Dynamic Methods for Preparing Gas Mixtures

Anna V. Kolobova , Andrei V. Malginov, Aleksandr A. Nechaev , Vitalii A. Koshev

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia
 nech@b10.vniim.ru

Abstract: Metrological support of gas analytical measurements is carried out by transferring units of molar fraction and mass concentration of components from the State Primary Standard of units of molar fraction, mass fraction and mass concentration of components in gas and gas condensate environs. Reference materials (RMs) for the composition of gas mixtures in cylinders under pressure are used as transmission means, as well as gas mixture generators, the output of which is a gas mixture with known metrological characteristics. The main problem of this method is to ensure long-term stability of the mixture. The use of dynamic methods implemented in gas mixture generators, when the prepared gas mixture is used directly from the generator output, allows to significantly minimize or completely avoid this problem.

In recent years, quite a lot of gas mixture generators manufactured by domestic and foreign manufacturers have appeared on the market. Therefore, a comparative analysis of various methods of dosing the initial components implemented in gas mixture generators and used for metrological support of gas analytical measurements seems relevant.

The practical significance of the study lies in the analysis of the metrological, technical and operational characteristics of generators implementing various methods of dosing components of gas mixtures, which can be used by manufacturers of these measuring instruments to develop optimal technical solutions in the development and creation of new types of generators and dynamic installations designed to reproduce and transmit units of component content in gas environs.

The presented review may be useful for teachers and students of specialized higher education institutions to enhance their knowledge in the field of metrological support for gas analytical measurements.

Keywords: gas mixtures, static methods, dynamic methods, gas mixture generators, gas flow rate, mass concentration, mole fraction

For citation: Kolobova A. V., Malginov A. V., Nechaev A. A., Koshev V. A. Dynamic methods for preparing gas mixtures. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(4):76–88. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-76-88>.

The article was submitted 11.04.2024; approved after reviewing 12.09.2024; accepted for publication 25.12.2024.

Введение

Поверка и калибровка газоаналитических приборов, проведение испытаний в целях утверждения типа средств измерений содержания компонентов в газовых средах осуществляется с помощью рабочих эталонов 0-го, 1-го или 2-го разрядов, прослеживаемых к Государственному первичному эталону

единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019¹ [1].

¹ ГЭТ 154-2019 Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах / Институт-хранитель ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

При передаче единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации газовых компонентов используются газовые смеси. Газовые смеси могут быть приготовлены двумя методами:

- 1) статическим (ГСО состава газовых смесей в баллонах под давлением);
- 2) динамическим (использование различного рода динамических систем – генераторов газовых смесей, позволяющих получать на выходе струю газа с известными метрологическими характеристиками).

Основной проблемой при использовании ГСО в баллонах под давлением является обеспечение долговременной стабильности газовой смеси [2]. Это связано с возможностью прохождения химической реакции между компонентами газовой смеси, реакции с материалом баллона, с эффектами сорбции и десорбции на внутренней поверхности. Особенно остро эта проблема стоит для смесей, содержащих химически-активные, легко сорбируемые газы в диапазоне микросодержаний. В соответствии с нормативной документацией утвержденных типов стандартных образцов (СО) состава искусственной газовой смеси на основе химически активных газов (ГСО 10545–2014, ГСО 10546–2014 и др.)², в настоящее время концентрационный минимум для ГСО состава газовых смесей таких компонентов в баллонах под давлением составляет порядка 0,1 млн⁻¹.

Использование динамических методов, реализуемых в генераторах газовых смесей, позволяет значительно уменьшить, а в некоторых случаях и полностью избежать влияния эффектов сорбции (десорбции), химических реакций между компонентами смеси и материалом, контактирующим с газовой смесью, и за счет этого достичь нижнего предела содержания компонентов в газовой смеси на несколько порядков ниже минимально возможной концентрации газовой смеси в баллоне.

Целью настоящего исследования являлся обзор и анализ существующих динамических

методов приготовления газовых смесей, предназначенных для воспроизведения и передачи единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах.

Материалы и методы

Динамические методы приготовления газовых смесей предполагают смешение потока целевого компонента и потока газа-разбавителя в заданном (известном) соотношении. Расход компонентов газовой смеси может быть задан в единицах объемного или массового расхода. В качестве целевого компонента может быть использован либо чистый газ, либо промежуточная смесь целевого компонента в газе-разбавителе.

В общем случае значение молярной (объемной) доли целевого компонента на выходе генератора газовых смесей описывается формулой

$$X_B = \frac{Q_{Ц}(X_B)_{Ц} + Q_P(X_B)_P}{Q_{Ц} + Q_P}, \quad (1)$$

где X_B – молярная (объемная) доля целевого компонента B в смеси на выходе генератора, %; $Q_{Ц}$ – объемный расход исходного целевого газа, см³/мин; Q_P – объемный расход газа-разбавителя, см³/мин; $(X_B)_{Ц}$ – молярная (объемная) доля компонента B в исходном целевом газе, %; $(X_B)_P$ – молярная (объемная) доля компонента B в исходном газе-разбавителе, %.

Разнообразие методических и аппаратурных решений дозирования компонентов, реализуемых в генераторах газовых смесей, получило свою систематизацию в международном стандарте ISO 6145³. Различают следующие

² ГСО 10545–2014 Стандартный образец утвержденного типа состава искусственной газовой смеси на основе химически активных газов (ХА-М-0). ГСО 10546–2014 Стандартный образец утвержденного типа состава искусственной газовой смеси на основе химически активных газов (ХА-М-1).

³ ISO 6145–1:2019 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 1: General aspects. ISO 6145–2:2014 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 2: Volumetric pumps. ISO 6145–4:2004 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 4: Continuous injection method. ISO 6145–5:2009 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 5: Capillary calibration devices. ISO 6145–6:2017 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 6: Critical orifices. ISO 6145–7:2018 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic methods – Part 7: Thermal mass-flow controllers.

методы дозирования компонентов газовой смеси [3]:

- объемные насосы;
- метод непрерывной инъекции с применением шприца;
- капиллярные устройства;
- критические диафрагмы;
- тепловые регуляторы массового расхода;
- метод диффузии;
- метод насыщения;
- метод проницаемости;
- электрохимическая генерация.

Рассмотрим каждый из этих методов.

Объемные насосы

Объемный насос состоит из пары (в случае приготовления бинарной газовой смеси) однокамерных дозирующих насосов с однократными поршнями [4]. Привод обоих насосов осуществляется от одного двигателя. Один насос работает с постоянной скоростью и имеет прямой привод от двигателя. Скорость работы второго насоса задается передаточным отношением, регулируемым с помощью шестерней. Изменение передаточного отношения второго насоса позволяет изменять состав смеси на выходе.

Значение объемного расхода (в см³/мин) каждого компонента газовой смеси описывается уравнением

$$Q = V \times n, \quad (2)$$

где V – объем цилиндра насоса, см³; n – частота движения поршня, мин⁻¹.

При приготовлении газовых смесей данным методом требуется соблюдение следующих условий:

- 1) учитывая пульсирующий характер расхода на выходе насоса, необходимо использование высокоэффективной смесительной камеры, где происходит гомогенизация смеси;
- 2) поддержание постоянной температуры насоса;

3) равенство входных давлений исходных компонентов приготавливаемой смеси;

4) отсутствие химической реакции компонентов смеси с конструкционным материалом частей насоса и смазкой поршней.

Принимая во внимание достаточно сложную аппаратную реализацию, наличие множества механических движущихся частей, необходимость грамотного и регулярного технического обслуживания, ограничения по компонентному составу приготавливаемых газовых смесей, данный метод не получил широкого распространения.

Метод непрерывной инъекции с помощью шприца

Данный метод используется для приготовления бинарных или многокомпонентных газовых смесей из чистых газов (жидкостей) или газовых смесей путем непрерывного введения целевого компонента в поток газа-разбавителя с помощью шприца с механизированным приводом поршня. Привод к поршню осуществляется от двигателя с переменной скоростью вращения. Расход целевого компонента определяется внутренним диаметром шприца и скоростью его перемещения поршнем. После смешения смесь используется при атмосферном давлении.

Если целевой компонент дозируется в виде жидкости, то значение объемного расхода компонента в газовой фазе Q_G определяется по формуле

$$Q_G = (Q_{ж} \times \rho_{ж}) / \rho_G, \quad (3)$$

где $Q_{ж}$ – объемный расход жидкой фазы, г/мин; $\rho_{ж}$ и ρ_G – плотность целевого компонента в жидкой и газообразной форме при температуре приготовления смеси соответственно, г/см³.

Для определения расхода целевого компонента необходимо убедиться в постоянстве внутреннего диаметра шприца, провести измерение его объема и определить скорость перемещения поршня.

Поскольку объем шприца может изменяться в зависимости от температуры за счет теплового расширения, при реализации данного метода приготовления газовых смесей требуется обеспечить соответствие температур шприца при процедуре определения внутреннего объема и при использовании.

ISO 6145–8:2005 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 8: Diffusion method. ISO 6145–9:2009 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 9: Saturation method. ISO 6145–10:2008 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 10: Permeation method.

Капилляр или игла шприца, через которые производится ввод целевого компонента в поток газа-разбавителя, должны иметь такие сечения, чтобы не создавалось увеличение давления во внутреннем объеме шприца даже при максимальной скорости перемещения поршня.

В случае дозирования целевого компонента в жидкой фазе требуется обеспечить условия для полного испарения жидкости.

Ввиду технической сложности реализации данного метода и невысокой точности он не получил широкого распространения и используется только в лабораторных установках.

Капиллярные устройства

Данный метод описан в [5]. Расход компонентов газовой смеси задается капиллярами, работающими при постоянном перепаде давления на них.

Значение объемного расхода (в м³/с) каждого компонента описывается формулой

$$Q = \frac{\pi r^4 (p_1 - p_2)}{8 \eta L}, \quad (4)$$

где r – радиус капилляра, м; L – длина капилляра, м; p_1 – давление на входе в капилляр, Па; p_2 – давление на выходе капилляра, Па; η – динамическая вязкость газа, Па·с.

На практике для определения расхода через капилляр используется формула

$$Q = K(p_1 - p_2), \quad (5)$$

где K – градуировочный коэффициент капилляра, м³/(с · Па).

Градуировочный коэффициент определяется экспериментально путем определения зависимости расхода через капилляр при разных значениях перепада давления на нем. Этот коэффициент индивидуален для каждого капилляра и зависит от типа градуировочного газа, температуры.

При технической реализации данного метода приготовления газовых смесей обычно используют набор капилляров, работающих при постоянном перепаде давления на них. Выбор соответствующих рабочих капилляров позволяет дискретно задавать коэффициент разбавления.

Поскольку расход через капилляр зависит от вязкости, при создании генераторов газовых смесей по данному принципу необходимо либо обеспечить равенство температур капилляров, с помощью которых задается расход целевого компонента и газа-разбавителя, либо обеспечить термостатирование капилляров, а в качестве исходного газа использовать смесь целевого компонента в градуировочном газе с содержанием не более 1 %.

Другим неконтролируемым фактором, влияющим на погрешность приготовления смесей с использованием данного принципа задания расхода, является возможность изменения параметров капилляра в процессе эксплуатации (загрязнение механическими примесями, продуктами химической реакции компонентов исходных газов с материалом капилляра). Для минимизации этих эффектов во входных линиях генератора устанавливаются противопылевые фильтры.

Вследствие достаточной простоты и дешевизны изготовления генераторы газовых смесей на капиллярных устройствах получили достаточно широкое распространение.

Критические диафрагмы

При прохождении газа через критическую диафрагму увеличение давления на входе приводит к увеличению объемного расхода. Когда отношение давления на входе в диафрагму к давлению на выходе диафрагмы достигает критического значения, дальнейшее увеличение давления на входе приводит к тому, что объемный расход перестает зависеть от давления на выходе. Значение критического давления определяется в соответствии с выражением

$$\left(\frac{p_2}{p_1} \right)_{crit} = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}, \quad (6)$$

где p_1 – давление газа на входе в диафрагму, Па; p_2 – давление газа на выходе диафрагмы, Па; γ – отношение значения теплоемкости газа при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме.

Для одноатомных, двухатомных и трехатомных газов критическое отношение давления составляет примерно 0,5.

Значение массового расхода газа (в кг/с) через диафрагму при $p_2 \leq 0,5p_1$ определяется по формуле

$$Q_M = G \left(\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} \right), \quad (7)$$

где G – константа, зависящая от типа газа и параметров диафрагмы (определяется экспериментально), кг/(Па · с · К); T_1 – абсолютная температура газа перед диафрагмой, К.

Значение объемного расхода газа (м³/с) можно вычислить в соответствии с выражением

$$Q = \frac{Q_M}{\rho}, \quad (8)$$

где ρ – плотность газа, кг/м³.

Генераторы газовых смесей, работающие по данному принципу, содержат две или более диафрагмы с соответствующими системами регулирования давления на входе и на выходе для задания расходов исходных газов. Поскольку расход газа зависит от давления на входе в диафрагму, необходимо использовать высокоточные регуляторы давления, обеспечивающие стабильность его поддержания.

Теоретическая независимость расхода через идеальную диафрагму от давления на выходе для реальных диафрагм соблюдается не полностью, что приводит к некоторому влиянию на расход изменений давления на выходе. Для высокоточных измерений возникает необходимость экспериментального определения этой зависимости и последующего учета ее в результатах измерений.

Диафрагмы, используемые для приготовления газовой смеси, должны находиться при одинаковой температуре. Если температуры смешиваемых газов отличаются, то вводится поправка на тепловое расширение газа с приведением значений расхода к одинаковой температуре.

Для минимизации возможности засорения диафрагм механическими примесями во входных линиях устанавливаются фильтры.

Тепловые регуляторы массового расхода газа

Принцип работы датчика теплового массового регулятора расхода заключается в определении разницы температур на входе

и на выходе тонкого капилляра с нагревателем при прохождении через него потока газа. Датчики температуры (термосопротивления) на входе и на выходе капилляра являются плечами мостовой схемы, сигнал рассогласования которой после линеаризации и усиления является информацией о величине массового расхода.

Значение массового расхода газа (кг/с) определяется по формуле

$$Q = \frac{\Delta T}{k\rho C_p}, \quad (9)$$

где ΔT – разница температур, измеряемая термосопротивлениями, К; k – коэффициент пропорциональности (зависит от конструкции датчика и определяется экспериментально), (К² · м³ · с) / (кг² · Дж); ρ – плотность газа, г/дм³; C_p – теплоемкость при постоянном давлении, Дж/К.

В регуляторе расхода выходной сигнал постоянно сравнивается с сигналом задания. При появлении разницы между этими сигналами осуществляется подстройка положения регулирующего клапана так, чтобы сигнал датчика и сигнал задания были идентичны.

Для приготовления газовых смесей используется система из двух или более тепловых регуляторов массового расхода. Каждый регулятор расхода подвергается градуировке с целью экспериментального определения зависимости выходного сигнала от реального расхода газа. Вид этой характеристики зависит от типа газа, проходящего через регулятор. Несмотря на то, что регулятор измеряет массовый расход, который формально не зависит ни от температуры, ни от давления газа, для достижения наивысшей точности должны соблюдаться следующие условия:

- 1) температура применения регулятора не должна отличаться от температуры градуировки более чем на 5 °С;
- 2) пространственное положение (горизонтальное или вертикальное) должно соответствовать положению при градуировке;
- 3) рабочее давление при эксплуатации должно соответствовать давлению при градуировке в пределах 0,1 МПа (для регуляторов с рабочим давлением до 1,0 МПа).

Использование тепловых регуляторов в генераторах газовых смесей позволяет производить быстрое и плавное изменение выходной концентрации.

Благодаря удобству применения и универсальности среди динамических систем разбавительного типа генераторы на тепловых регуляторах массового расхода получили наибольшее распространение.

Метод диффузии

Дозирование целевого компонента осуществляется за счет диффузии паров по трубке (капилляру), соединенной с резервуаром, заполненным жидким или твердым целевым веществом. Значение массового расхода целевого компонента определяется формулой [6]

$$Q = \frac{DS}{L} \ln \left(\frac{P}{P - p_v} \right), \quad (10)$$

где S – площадь поперечного сечения трубки; м^2 ; L – длина трубки, м ; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; P – общее давление в диффузионном источнике, Па ; p_v – парциальное давление паров целевого компонента в диффузионном источнике, Па .

В свою очередь, коэффициент диффузии D также зависит от температуры и давления

$$D = D_o (T/T_o)^m (P_o/P), \quad (11)$$

где D_o – коэффициент диффузии при стандартных условиях (при T_o и P_o); $T_o = 273,16 \text{ К}$; $P_o = 101,3 \text{ кПа}$.

На практике уравнения (10) и (11) используются только для оценки ожидаемого расхода из диффузионной трубки, а реальное значение определяется экспериментально гравиметрическим методом.

При технической реализации данного метода диффузионный источник устанавливается в термостат с контролируемой температурой и обдувается известным потоком газа-разбавителя.

Значение массовой концентрации на выходе генератора с диффузионной трубкой определяется по формуле

$$\rho = \frac{Q_M}{Q}, \quad (12)$$

где Q – расход газа-разбавителя, $\text{дм}^3/\text{мин}$.

Учитывая сильную зависимость расхода целевого компонента от температуры (примерно 5 % на 1 °C), необходимо точное соответствие температур при экспериментальном определении массового расхода из диффузионной трубки и ее использовании. Также большое значение имеет чистота целевого компонента и контроль общего давления в газовой системе генератора.

Попадание целевого компонента в жидкой или твердой фазе на внутреннюю поверхность капилляра приводит к резкому увеличению массового расхода, поэтому при использовании данного метода необходимо предпринимать меры, исключающие возможность появления данного эффекта.

Метод диффузии может применяться только для дозирования целевого компонента, находящегося в жидком или твердом состоянии, и непригоден для дозирования газов.

Принимая во внимание, что диффузионная трубка является открытым источником и обращение с ней как на этапе определения производительности, так и при генерировании смеси, требует высокой квалификации оператора, а все влияющие на результат приготовления смеси факторы до конца не изучены, данный метод приготовления получил ограниченное распространение.

Метод насыщения

Данный метод применим только для приготовления смесей с парами жидких веществ.

Давление насыщенных паров чистого вещества, находящегося в равновесии с жидкой фазой, зависит только от температуры [6]. При пропускании газа-разбавителя через насыtitель (сатуратор), имеющий температуру T , с жидким целевым веществом, значение объемной доли целевого компонента на выходе может быть рассчитано по формуле

$$\varphi_x = \frac{P_x}{P}, \quad (13)$$

где P_x – давление насыщенных паров целевого компонента при температуре T , кПа ; P – давление газовой смеси в насыtitеле, кПа .

При реализации данного метода дозирования должны соблюдаться следующие условия:

1) контроль температуры целевого компонента в насыtitеле (на уровне $\pm 0,05 \text{ °C}$);

2) контроль давления в насытителе (на уровне $\pm 0,1$ кПа);

3) чистота исходного целевого компонента должна быть не менее 99,9 %;

4) пневматическое сопротивление выходных линий для отбора приготавливаемой смеси должно быть минимальным, чтобы не происходило изменение давления в насытителе при изменении режимов работы.

Учитывая узкую область применения (не токсичные жидкости с давлением насыщенных паров от 1 до 50 кПа), метод имеет ограниченную применимость. Однако он широко распространен в некоторых областях, например, в генераторах влажного газа – для приготовления смесей с парами воды и генераторов паров этанола.

Метод проницаемости

Данный метод основан на использовании источников микропотока (permeation tubes) [7]. Источник микропотока (ИМ) представляет собой герметичный сосуд (ампулу), заполненный чистым целевым веществом в жидком (жидкость или сжиженный газ) или твердом состоянии. Весь сосуд или его часть изготавливаются из полимерного материала, проницаемого для молекул целевого вещества. ИМ характеризуется такой величиной, как производительность. Производительность обычно выражается в мкг/мин и показывает, с какой скоростью происходит диффузия [9] целевого компонента через проницаемую стенку корпуса источника при рабочей температуре. Производительности зависят от типа целевого вещества, параметров проницаемой части ИМ (материала, толщины, площади) и температуры. Значение производительности определяется экспериментально путем измерения убыли массы источника микропотока с использованием весов [7]. В зависимости от количества номинальных значений температуры и соответствующих значений производительности ИМ подразделяют на однозначные и многозначные.

Конструктивно ИМ могут быть выполнены в виде фторопластовой трубки, ампулы или пластины, металлического или стеклянного резервуара с фторопластовой насадкой (пленкой), металлического резервуара с внутренней газопроницаемой трубкой.

Перечень целевых компонентов, на которые существуют ИМ, включает широкую номенклатуру веществ (более 200 типов). По мере возникновения новых измерительных задач этот перечень пополняется.

При обдувании источника микропотока, помещенного в термостат с контролируемой температурой, известным потоком газа-разбавителя на выходе получается смесь с массовой концентрацией целевого компонента (в мг/м³), определяемой по формуле

$$\rho = \frac{G}{Q}, \quad (14)$$

где G – производительность ИМ, мкг/мин; Q – расход газа-разбавителя, дм³/мин.

Метод проницаемости реализуется в термомодиффузионных генераторах. В состав такого генератора входит термостат с контролируемой температурой и система задания (регулирования) расхода газа-разбавителя. Поскольку производительность источника имеет сильную температурную зависимость (изменяется на 7–10 % при изменении температуры на 1 °C), особое внимание необходимо уделять соответствию температуры ИМ при определении производительности (аттестации) и при использовании.

Другой важный фактор использования ИМ – достаточно жесткие требования к чистоте исходного вещества, заполняющего внутренний объем источника. Это связано с тем, что примесные компоненты также будут диффундировать через стенки ИМ, что может привести к дополнительной погрешности при измерении производительности ИМ гравиметрическим методом, так как будет измеряться суммарная убыль массы. Обязательность обеспечения чистоты и постоянства состава веществ внутри источника ужесточает требования и к хранению (транспортировке) ИМ. Поскольку диффузия через проницаемую стенку источника происходит в двух направлениях (целевое вещество – наружу, компоненты окружающей среды – внутрь), необходимо обеспечить условия, исключающие возможность попадания внутрь ИМ веществ, могущих повлиять на состав целевого вещества [9]. Наиболее критичными в данном смысле компонентами

атмосферного воздуха являются пары воды и кислород. Поэтому ИМ хранятся в специальных герметичных контейнерах, внутри которых имеется поглотитель паров воды, а в некоторых случаях контейнер заполняется инертным газом.

Термодиффузионные генераторы позволяют (а) готовить газовые смеси с широкой номенклатурой целевых компонентов в диапазоне малых и микроконцентраций; (б) легко и быстро производить изменение концентрации на выходе за счет изменения расхода газа-разбавителя.

Электрохимическая генерация

Принцип дозирования основан на выделении целевого компонента из ячейки с электролитом при пропускании через него электрического тока. Значение объемного расхода целевого компонента определяется по формуле

$$Q = \left(\frac{I \times K \times V_m}{z \times F} \right) \times \frac{T_1}{T_R}, \quad (15)$$

где I – электрический ток через ячейку, А; K – коэффициент, зависящий от эффективности электролитической ячейки (обычно предоставляется производителем ячейки или определяется экспериментально); V_m – молярный объем газа, генерируемый в ячейке при прохождении через нее заряда, численно равного постоянной Фарадея, дм³/моль; F – постоянная Фарадея, Кл/моль; z – число участвующих в процессе электронов, которое обычно равно абсолютной величине заряда иона, Кл; T_1 – температура ячейки (обычно равна температуре окружающей среды), К; T_R – значение стандартной температуры, к которой приводится значение расхода, К.

Для приготовления газовых смесей электролитическая ячейка встраивается в газовую систему, позволяющую задавать расход газа-разбавителя. Содержание целевого компонента на выходе зависит от величины тока через электролитическую ячейку, эффективности ячейки и расхода газа-разбавителя.

Электрохимические ячейки позволяют генерировать такие газы, как O₂, H₂, N₂, Cl₂, CO₂, NO.

В генераторах газовых смесей, основанных на электрохимической генерации целевого

компонента, погрешность смеси на выходе в основном определяется качеством изготовления электрохимической ячейки (материалом корпуса ячейки, материалом электродов, чистой электролита, конструкцией ячейки, эффективностью процесса электролиза и отсутствием побочных реакций на электродах). Помимо того, важно обеспечить контроль температуры и тока через ячейку, изучить влияние влажности газа-разбавителя на работу ячейки [8].

Преимущество электрохимических генераторов в простоте конструкции и в том, что они сами генерируют целевой компонент без использования внешнего источника (баллона и т. п.). Но с учетом ограниченности номенклатуры целевых веществ и низкой точности широкое применение нашел только генератор хлора.

Результаты и обсуждение

Проведен анализ метрологических, технических и эксплуатационных характеристик генераторов газовых смесей, реализующих различные методы дозирования компонентов [3]. Данный анализ основан на опыте научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» при проведении испытаний в целях утверждения типа, при эксплуатации, поверке и калибровке генераторов газовых смесей различных типов. Результаты анализа сведены в табл. 1.

Проведенный обзор и анализ методов показал, что наиболее перспективными и широко используемыми являются основанные на применении тепловых регуляторов массового расхода газа динамические методы и термодиффузионный метод с использованием источников микропотока газа [9] по следующим причинам:

- 1) большому диапазону регулирования и измерения расхода газа и за счет этого – возможности приготовления газовых смесей в широком диапазоне концентраций;
- 2) высокой воспроизводимости результатов измерений расхода (порядка 0,2 % отн.);
- 3) возможности индивидуальной градуировки каналов измерений расхода с использованием эталонных средств измерений расхода;
- 4) данные методы не уступают либо превосходят (особенно в диапазоне

Таблица 1. Сравнительные характеристики различных динамических методов приготовления газовых смесей

Table 1. Comparative characteristics of various dynamic methods for preparing gas mixtures

Метод дозирования	Диапазон молярной доли целевого компонента на выходе*, %	Относительная расширенная неопределенность, %	Применимость в генераторах**, %
объемные насосы	от $1 \cdot 10^{-1}$ до 99	3	<1
метод непрерывной инъекции с применением шприца	от $1 \cdot 10^{-3}$ до 1	5	<1
капиллярные устройства	от $1 \cdot 10^{-6}$ до 1	5	5
критические диафрагмы	от $1 \cdot 10^{-6}$ до 1	3	2
тепловые регуляторы массового расхода	от $1 \cdot 10^{-6}$ до 99	2	50
метод диффузии	от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-1}$	5	3
метод насыщения	от $1 \cdot 10^{-3}$ до 10	5	7
метод проницаемости	от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-2}$	4	30
электрохимическая генерация	от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$	8	2

Примечания. * Диапазоны указаны с учетом возможности использования в качестве исходного целевого газа не только чистых газов, но и газовых смесей. ** Доля основанных на данном методе дозирования генераторов в % от общего числа генераторов газовых смесей.

микроконцентраций) остальные методы динамического приготовления газовых смесей по точности;

5) возможности обеспечения прослеживаемости средств задания и измерения расхода к эталонам фундаментальных физических величин (массы, времени);

6) возможности определения содержания целевого компонента по процедуре приготовления;

7) удобству использования и возможности осуществления оперативного динамического управления процессом приготовления газовой смеси.

Эффективность данных методов дозирования подтверждается еще и тем, что на них базируется большинство генераторов газовых смесей отечественного и зарубежного производства [10].

В результате выполненных исследований систематизированы сведения о методах дозирования компонентов газовых смесей, реализуемых в генераторах газовых смесей, осуществлен анализ существующих динамических

методов приготовления газовых смесей, предназначенных для воспроизведения и передачи единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах, произведен выбор наиболее перспективных.

Заключение

В Российской Федерации парк генераторов газовых смесей (рабочих эталонов 1-го и 2-го разрядов) [11] составляет порядка 800 единиц. Ими оснащено большинство государственных региональных центров стандартизации, метрологии и испытаний, более 200 приборостроительных организаций и предприятий газовой, химической и нефтехимической промышленности. Генераторы газовых смесей, основанные на использовании тепловых регуляторов расхода и работающие с источниками микропотоков газа, входят в состав эталонных комплексов ГЭТ 154-2019.

Необходимо отметить, что с развитием современной элементной базы появляются и другие перспективные методы дозирования компонентов, которые находят применение

в генераторах газовых смесей. Например, использование тепловых измерителей (регуляторов) расхода жидкости для создания динамических установок, позволяющих приготавливать газовые смеси с парами жидкостей. Но в связи с тем, что данные средства измерений расхода появились на рынке относительно недавно, они пока не получили широкого распространения.

Проведенный анализ динамических методов приготовления газовых смесей может быть полезен разработчикам и изготовителям генераторов газовых смесей для выбора оптимальных решений при проектировании данных средств измерений.

Благодарности: Автор выражает благодарность ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» за предоставление технической базы для проведения экспериментов.

Acknowledgments: The author expresses gratitude to the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology for providing the technical base for conducting the experiments.

Вклад соавторов: Колобова А. В. – общее руководство и координация, постановка задачи исследования, контроль; Мальгинов А. В. – разработка концепции исследования, анализ

результата исследования, критический анализ, проверка и редакция текста статьи; Нечаев А. А. – работа с текстом, систематизация материала, подготовка данных; Кошев В. А. – подготовка данных.

Contribution of the authors: Kolobova A. V. – general management and coordination, formulation of the research task, control; Malginov A. V. – development of the research concept, analysis of the research results, critical analysis, revision and editing of the text; Nechaev A. A. – working with the text, systematization of the material, data preparation; Koshev V. A. – data preparation.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет потенциального конфликта интересов в связи с исследованием, представленным в данной статье.

Conflict of interests: The authors declare no conflict of interest.

Финансирование: Это исследование не получало финансовой поддержки в виде гранта от какой-либо организации государственного, коммерческого или некоммерческого сектора.

Funding: This research did not receive financial support in the form of a grant from any governmental, for-profit, or non-profit organizations.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Колобова А. В., Конопелько Л. А., Попов О. Г. Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019 // Эталоны. Стандартные образцы. 2020. Т. 16, № 3. С. 23–35. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-3-23-35>
2. Методы и средства приготовления стандартных газовых смесей / И. А. Платонов [и др.] // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73, № 2. С. 83–105. <https://doi.org/10.7868/S0044450218020019>
3. Получение газовых смесей известного состава динамическими методами / И. А. Платонов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, № 3. С. 378–387.
4. Lee S., Lee W., Oh S. Preparation of calibration gas mixture using a dynamic volumetric method for environmental monitoring // American Geophysical Union. 2008. Vol. 6. P. 456–460.
5. McKinley J., Majors R. The preparation of calibration standards for volatile organic compounds – a question of traceability // LCGC North America. 2000. Vol. 18, № 10. P. 1024–1033.
6. Лепский М. В., Платонов И. А., Онучак Л. А. Теоретическое и экспериментальное изучение поведения системы последовательно соединенных барботеров с целью получения газового потока, содержащего стационарные концентрации летучих веществ // Химия и химическая технология. 2004. Т. 47, № 9. С. 138–143.
7. Boyle B. Generating calibration gas standards with OVG-4 and permeation tubes. Owlstone whitepaper. URL: https://www.owlstoneinc.com/media/uploads/files/Whitepaper_-_Generating_Calibration_Gas_Standards_with_OVG-4_and_Permeation_Tubes.pdf
8. Nelson G. Gas mixtures: preparation and control. New York : Engineering & Technology, 2017. 304 p. <https://doi.org/10.1201/9780203755105>
9. Мальгинов А. В., Евдокимов А. А., Громова Е. В. Передача единиц молярной доли и массовой концентрации газовых компонентов с помощью рабочих эталонов 1-го разряда на основе динамических генераторов газовых смесей // Измерительная техника. 2011. Т. 54, № 9. С. 8–12.

10. Шашков А. Г., Золотухина А. Ф., Василенко В. Б.; под ред. Жданка С. А. Фактор термодиффузии газовых смесей: методы определения. Минск : Издательский дом Белорусская наука, 2007. 239 с.
11. Мальгинов А. В., Соколов Т. Б., Громова Е. В. Разработка модельного ряда эталонных установок на токсичные и взрывоопасные компоненты в воздухе рабочей зоны на основе динамических генераторов газовых смесей // Метрология физико-химических измерений. Коллектив авторов / Под редакцией Конопелько Л. А., Рожнова М. С. СПб, ООО «Издательство ТРИУМФ», 2011. С. 394–404.
<https://doi.org/10.32986/978-5-9902987-1-2-2021-6-580>.

REFERENCES

1. Kolobova A. V., Konopelko L. A., Popov O. G. State primary standard of units of molar part, mass part and mass concentration of components in gas and gas condensate environs GET 154-2019. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2020;16(3):23–35. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-3-23-35>
2. Platonov I. A., Kolesnichenko I. N., Rodinkov O. V., Gorbacheva A. R., Moskvina L. N. Methods and devices for the preparation of standard gas mixtures. *Journal of Analytical Chemistry*. 2018;73(2):109–127. (In Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0044450218020019>
3. Platonov I. A., Kolesnichenko I. N., Novikova E. A., Mukhanova I. M. Gas mixtures of the known composition by dynamic methods. *Sorption and Chromatography Processes*. 2017;17(3):378–387. (In Russ.).
4. Lee S., Lee W., Oh S. Preparation of calibration gas mixture using a dynamic volumetric method for environmental monitoring. *American Geophysical Union*. 2008;(6):456–460.
5. McKinley J., Majors R. The preparation of calibration standards for volatile organic compounds – a question of traceability. *LCGC North America*. 2000;18(10):1024–1033.
6. Lepskii M. V., Platonov I. A., Onuchak L. A. Theoretical and experimental study of the behavior of a system of series-connected bubblers for the purpose of obtaining a gas flow containing stationary concentrations of volatile substances. *Chemistry and Chemical Technology*. 2004;47(9):138–143. (In Russ.).
7. Boyle B. Generating calibration gas standards with OVG-4 and permeation tubes. Owlstone whitepaper. Available at: https://www.owlstoneinc.com/media/uploads/files/Whitepaper_-_Generating_Calibration_Gas_Standards_with_OVG-4_and_Permeation_Tubes.pdf
8. Nelson G. Gas mixtures: preparation and control. New York: Engineering & Technology; 2017. <https://doi.org/10.1201/9780203755105>
9. Malginov A. V., Evdokimov A. A., Gromova E. V. Dissemination of units of mole fraction and mass concentration of gas components by means of first-grade working standards based on dynamic gas mixture generators. *Measurement Techniques*. 2011;54(9):8–12. (In Russ.).
10. Shashkov A. G., Zolotukhina A. F., Vasilenko V. B.; Zhdanka S. A. eds. Thermal diffusion factor of gas mixtures: methods of determination. Minsk: Izdatel'skii dom Belorusskaia nauka; 2007. 239 p. (In Russ.).
11. Malginov A. V., Sokolov T. B., Gromova E. V. Development of a model range of reference installations for toxic and explosive components in the air of the working area based on dynamic generators of gas mixtures. In: Konopelko L. A., Rozhnova M. S. (eds.). *Metrology of physical and chemical measurements*. Saint Petersburg: ООО Izdatelstvo TRIUMF; 2011. P. 394–404. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Колобова Анна Викторовна – канд. техн. наук, руководитель научно-исследовательского отдела госэталонов в области физико-химических измерений, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» 190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: akol@b10.vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9030-446X>

Мальгинов Андрей Вениаминович – руководитель сектора, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» 190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: amal@b10.vniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anna V. Kolobova – Cand. Sci. (Eng.), Deputy Head of the Research Department of State Standards in the field of Physical and Chemical Measurements, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology 19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: akol@b10.vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9030-446X>

Andrei V. Malginov – Sector Head, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology 19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: amal@b10.vniim.ru

Нечаев Александр Алексеевич – аспирант, инженер, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: nech@b10.vniim.ru

Кошев Виталий Анатольевич – аспирант, ведущий инженер, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: koshev@b10.vniim.ru

Aleksandr A. Nechaev – Postgraduate Student, Engineer, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: nech@b10.vniim.ru

Vitalii A. Koshev – Postgraduate Student, Engineer, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: koshev@b10.vniim.ru