

Установки и методы контроля поверочных газовых смесей для аналитических приборов. Николаев Ю. А., Одоева Л. А., Рейман Л. В., Семенова Л. К., Яблонская Н. Ф., Битюгов А. Ю. — В кн.: Научное приборостроение. Л., «Наука», 1983, с. 57—66.

Рассмотрены основные методы контроля бинарных и многокомпонентных поверочных газовых смесей (ПГС): объемный, манометрический, кондуктометрический, интерферометрический, адсорбционно-гравиметрический, фотоколориметрический, титрометрический, гравиметрический, хроматографический — и соответствующие установки, применяемые в СКБ аналитического приборостроения НТО АН СССР. Приведены данные по номенклатуре аналитических приборов, для градуировки и аттестации которых используются ПГС, дана метрологическая оценка точности методов анализа ПГС. Лит. — 4 назв., ил. — 3, табл. — 5.

УСТАНОВКИ И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПОВЕРОЧНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ

Для градуировки и поверки газоаналитической аппаратуры необходима широкая номенклатура поверочных газовых смесей (ПГС). Тем не менее потребность в ПГС удовлетворяется еще недостаточно полно. Отечественной промышленностью освоен выпуск бинарных ПГС, содержащих в качестве измеряемого компонента кислород, водород, диоксид углерода, пропан и метан. Перечисленные компоненты готовятся в азоте, аргоне, гелии и воздухе. При этом номинальные значения концентраций, относительные погрешности приготовления и анализа ПГС гарантируются изготовителем.

Однако на практике, кроме бинарных, все чаще требуются и многокомпонентные ПГС, которые не выпускаются в промышленном масштабе. Приготовление и анализ указанных ПГС отличаются особой сложностью и требуют разработки и применения специфических методов и соответствующих аналитических установок. Наибольшее распространение для анализа бинарных и многокомпонентных ПГС получили следующие методы измерения: объемный, манометрический, кондуктометрический, интерферометрический, адсорбционно-гравиметрический, фотоколориметрический, гравиметрический и хроматографический. Эти методы оптимально решают задачи определения состава ПГС для метрологического обеспечения современной газоаналитической аппаратуры. Большая работа по разработке и аттестации методов и установок для анализа ПГС проводится в СКБ аналитического приборостроения НТО АН СССР, в НПО ВНИИМ имени Д. И. Менделеева и во ВНИИАП НПО «Аналитприбор» (г. Киев) [1—3]. Ниже рассмотрены особенности применения в СКБ аналитического приборостроения указанных методов при анализе чистоты исходных газов, а также состава бинарных и многокомпонентных ПГС в широком диапазоне концентраций.

Объемный метод анализа. Объемный метод анализа многокомпонентных газовых смесей осуществляется в соответствии с ГОСТом 7018—75 при помощи

Таблица 1

Основные метрологические характеристики ПГС, аттестуемых объемным методом на установке ВТИ-2

Состав ПГС, об.%	Анализируемый компонент	Погрешность аттестации (±) об.%	Поверяемые газоанализаторы
1.0—100 O ₂ ; до 20 CO ₂ ; <0.5 от предела взрываемости H ₂ , CH ₄ , CO; N ₂ или инертные газы	Кислород	0.1 (n=4), 0.2 (n=2)	} МН 5130, МН 5134, МН 5135, МН 5136, МН 5121, МН 5122, МН 5123 МН 5124, МН 5126, ТП 1123 ТП 2231М, ТП 2220, ОА 2109, ОА 2209, ОА 2109М, ОА 2209М
1.0—100 CO ₂ ; до 20 O ₂ , H ₂ , CO, CH ₄ ; N ₂ или инертные газы	Диоксид углерода	То же	
1.0—100 CO; до 20 H ₂ , CO ₂ ; до 5 O ₂	Оксид углерода	» »	
1—100 H ₂ ; <0.5 от предела взрываемости CO, CO ₂ , CH ₄ , O ₂ . N ₂ или инертные газы	Водород	» »	

Таблица 2

Основные метрологические характеристики ПГС, аттестуемых объемным методом на установке УМК

Состав ПГС	Анализируемый компонент, об.%	Погрешность аттестации (±), об.%	Поверяемые газоанализаторы
Водород в азоте или инертных газах	Водород:		} ТП 1116М, ТП 1126, ТП 1123, ТП 1127, ТП 1127М, ТП 1132, ТП 1132М, ТП 1185, ТП 2281, ТП 5103, ТП 5106, ТП 5501М, МН 5130, ОА 2209, ОА 2309
	0.1—1.3	0.01	
	0.1—2.6	0.02	
	0.1—3.7	0.03	
	2.6—5.2	0.04	
	5.2—7.8	0.06—0.7	
7.8—10.0	0.08—0.1		
Кислород в водороде, азоте или инертных газах	Кислород:		
	0.1—0.6	0.008	
	0.1—1.3	0.011	
	0.1—2.5	0.02	
	2.5—4.0	0.04	
	4.0—5.3	0.05—0.06	
	5.0—7.5	0.8	
7.5—10.0	0.11		
Диоксид углерода в воздухе, азоте или инертных газах	Диоксид углерода:		
	0.1—4.0	0.03	
	0.1—7.5	0.06	
7.5—10.0	0.13		
Метан в азоте или инертных газах	Метан:		
	0.1—1.3	0.01	
	0.1—2.5	0.04	
2.5—5.0	0.06		
Бутан в азоте или инертных газах	Бутан:		
	0.1—0.5	0.01	
	0.1—1.0	0.02	
1.0—2.0	0.02		
Водород в азоте, кислород до 40 об.%, диоксид углерода до 3 об.%	Водород:	0.03	
	0.1—2.5		
Диоксид углерода в азоте, кислород до 40 об.%, водород до 2.5 об.%	Диоксид углерода: 0—3.0	0.03	

серийных приборов типа ВТИ-2 (ГХЛ-2) и установок малых концентраций (УМК), разработанных СКБ аналитического приборостроения. Метод позволяет производить определение содержания кислорода, диоксида углерода,

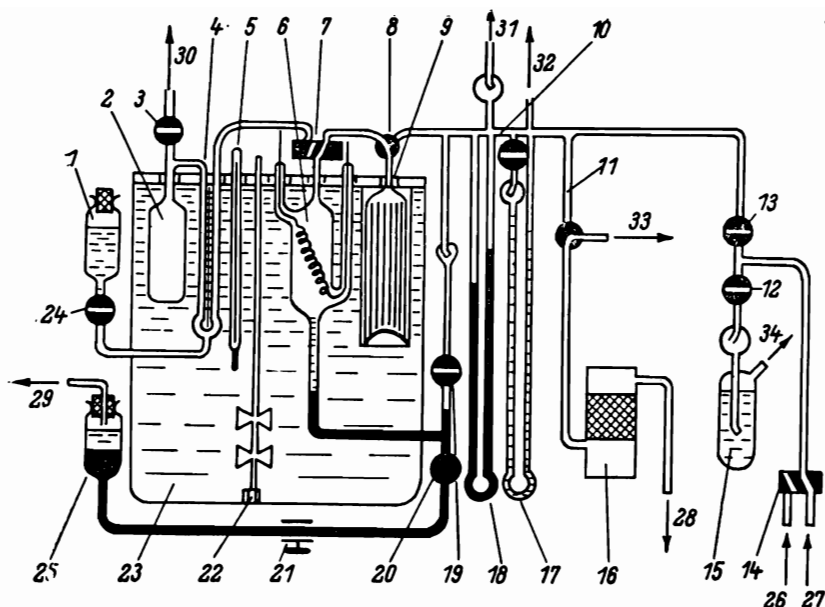


Рис. 1. Схема установки для измерений малых концентраций (УМК).

1 — напорная склянка к компенсационному манометру; 2 — компенсационная емкость; 3, 10, 12, 13, 19, 24 — одноходовые краны; 4 — компенсационный манометр; 5 — термометр; 6 — бюретка сжигательная; 7, 14 — двухходовые краны; 8, 11 — серповидные краны; 9 — поглотитель; 15 — водяной затвор; 16 — осушительная колонка; 17 — водяной манометр; 18 — ртутный манометр; 20 — шарик для ртути; 21 — зажимы; 22 — мешалка; 23 — водяной термостат; 25 — напорная склянка для ртути; 26 — вход анализируемой смеси; 27 — вход разбавляющего газа; 28 — выход на форвакуумный насос; 29—34 — сброс.

оксида углерода и водорода в диапазоне от 1 об. % до значений, близких к 100 об. %, в азоте или инертных газах в присутствии ряда других компонентов.

Сущность объемного метода заключается в измерении сокращения первоначального объема анализируемой газовой смеси после избирательного поглощения или окисления анализируемого компонента. В качестве поглотительных растворов используются: для кислорода — щелочной раствор пирогаллола, для диоксида углерода — раствор едкого кали, для оксида углерода — суспензия закиси меди с β -нафтолом в концентрированной серной кислоте.

Измерение объема газовой смеси с водородом осуществляется после сжигания водорода над окислителем — оксидом меди на каолине — при температуре 265 ± 5 °С.

Основные метрологические характеристики ПГС, определяемых объемным методом, разработанным ВНИИАП (г. Киев) и аттестованным ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, приведены в табл. 1.* Из данных табл. 1 видно, что объемный метод метрологически обеспечивает значительную группу аналитических приборов, порядка 20 наименований. Это предопределяет его широкое распространение в практике газоаналитических измерений.

Для получения наиболее точных данных по составу газовых смесей объемным методом применяются установки малых концентраций типа УМК, аттестованные ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. Установка УМК позволяет определять содержание водорода, кислорода, диоксида углерода, оксида углерода, метана и бутана в азоте или инертных газах. Основные метрологические характеристики ПГС, аттестуемых объемным методом на установке УМК, приведены в табл. 2. Схема установки представлена на рис. 1. Определение водорода, метана, бутана данным методом основано на контактном сжигании измеряемого компонента в избытке кислорода над платиновой спиралью в сжигательной бюретке с последующим измерением сокращения объема пробы газа и объема диоксида углерода, образующегося при сгорании. Определение содержания диоксида углерода основано на измерении объема пробы газа за счет

* В табл. 1, 4, 5 n — число определений.

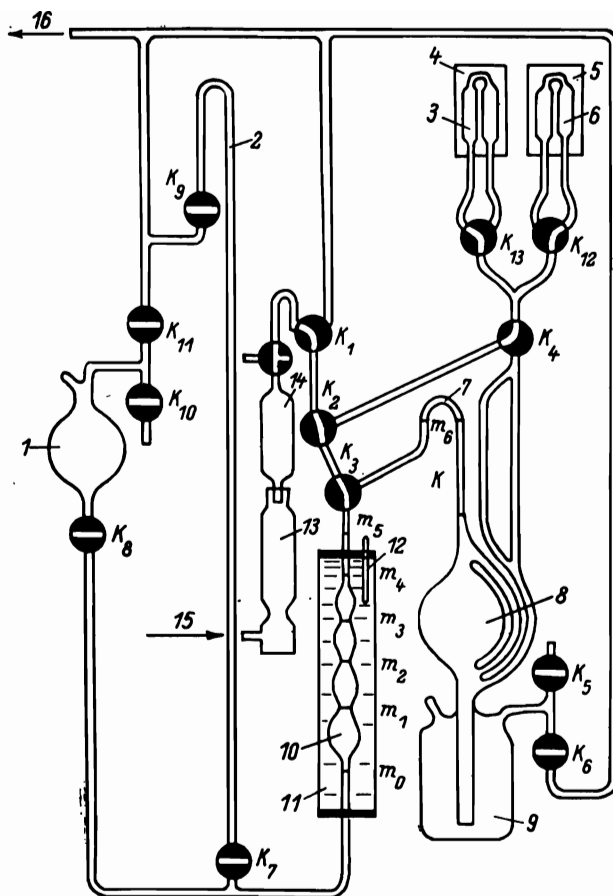


Рис. 2. Схема лабораторной манометрической установки (ЛМУ).

1 — напорная склянка; 2 — манометрическая трубка; 3, 6 — реакционные трубки; 4, 5 — нагревательные электрические печи; 7 — измерительная дуга; 8 — ртутный насос типа Мак-Леода; 9 — резервуар ртутного насоса; 10 — бюретка; 11 — термостатирующий резервуар; 12 — термометр; 13, 14 — поглотительные колонки; 15 — вход газа на анализ; 16 — выход на форвакуумный насос; κ_1 — κ_{13} — краны вакуумные.

поглощения диоксида углерода раствором щелочи. При определении содержания кислорода используется реакция окисления водорода, добавляемого к анализируемой смеси.

К достоинствам объемного метода анализа можно отнести его универсальность, относительно небольшие затраты газа на анализ (0,5 л), а также высокую точность. Недостатками являются возможность использования метода только для анализа газов, малорастворимых в воде, применение (для УМК) в качестве запирающей жидкости ртути, небольшая производительность и необходимость постоянного надзора за состоянием установки (смазка кранов, чистота бюретки, наличие воды и пр.). Тем не менее высокая точность, недостижимая другими методами анализа, а также возможность анализа многокомпонентных ПГС вполне компенсируют указанные недостатки. Большая часть анализов ПГС в СКБ выполняется на этих приборах.

Установки типа УМК, изготовленные в СКБ аналитического приборостроения, успешно эксплуатируются как в нашей стране (Смоленский завод средств автоматики, Вырусский завод газоанализаторов, завод Лентехгаз и др.), так и в ряде зарубежных стран, например в Индии.

Манометрический метод анализа. Манометрический метод анализа многокомпонентных газовых смесей основан на измерении изменения давления анализируемой газовой смеси за счет поглощения анализируемых компонентов. При анализе газовой смеси состава кислород—азот—аргон измеряемые компоненты последовательно поглощаются: кислород — активной медью при температуре

390 ±10 °С, азот — кальциевой стружкой при 490 ±10 °С, а аргон определяется по остаточному давлению газовой смеси.

Измерения проводятся на лабораторной манометрической установке (ЛМУ). Принципиальная схема установки ЛМУ приведена на рис. 2. Установка ЛМУ через кран K_1 подсоединяется к форвакуумному насосу и перед проведением анализа вакуумируется. Реакционные трубки 3, 6 с активной медью и кальцием нагреваются до заданных температур и вакуумируются с помощью ртутного насоса 8. Также последовательно вакуумируются измерительная бюретка 10, манометрическая трубка 2, измерительная дуга 7. Основными измерительными элементами установки для измерения начального и конечного давления являются манометрическая трубка 2 и бюретка 10 с измерительной дугой 7. Бюретка состоит из нескольких цилиндрических резервуаров, соединенных узкими трубками, на которые нанесены метки от m_0 до m_6 . Для стабилизации температуры бюретка помещена в сосуд с водой 11, в котором температура воды измеряется термометром 12 с точностью ±0.1 °С.

Газ, поступающий на анализ, подвергается предварительной очистке и осушке в поглотительных колонках 13 и 14, заполненных силикагелем и ангидроном, после чего измеряется его начальный объем. Для поглощения кислорода проба газа многократно пропускается через реакционную трубку с активной медью, аналогичным образом проба пропускается через реакционную трубку с кальциевой стружкой для поглощения азота. После поглощения кислорода производится последовательное измерение остаточного давления, для чего газ ртутным насосом перекачивается в бюретку. Если анализируемый газ состоит из смеси азот—аргон, то производят только поглощение азота в трубке с кальциевой стружкой.

Результаты анализа определяются расчетным методом по формуле

$$C = \frac{V_{\kappa}}{V_{\text{н}}} \frac{P_{\kappa}}{P_{\text{н}}} \frac{T_{\text{н}}}{T_{\kappa}} 100,$$

где

$$\frac{V_{\kappa}}{V_{\text{н}}} = \frac{V'_{\kappa}}{V'_{\text{н}}} + \frac{\Delta}{V};$$

C — концентрация газа, оставшегося после поглощения, в об.%; $P_{\text{н}}$, $T_{\text{н}}$, $V_{\text{н}}$ — давление, температура и объем газа до поглощения; P_{κ} , T_{κ} , V_{κ} — те же величины после поглощения.

$V'_{\text{н}}$ — объем, соответствующий метке m_0 ; V'_{κ} — объем, соответствующий метке уровня ртути после поглощения O_2 ; Δ/V определяется по градуировочному графику для соответствующего уровня ртути.

Описанный манометрический метод позволяет проводить анализ трехкомпонентных ПГС O_2-N_2-Ar с хорошей точностью (табл. 3). Такие недостатки, как большая длительность анализов (до 2 ч), сложность градуировки и обслуживания, наличие больших объемов ртути, снижают достоинства этого

Т а б л и ц а 3

Основные метрологические характеристики ПГС, аттестуемых на основе манометрического метода на ЛМУ

Состав ПГС, об.%	Анализируемый компонент	Погрешность аттестации ПГС (±), об.%	Поверяемые газоанализаторы
98—100 O_2 , 2.0—0 (N_2+Ar)	Кислород	0.04	} MN 5130M, MX 6203
	Азот	0.1	
	Аргон	0.1	
90—100 O_2 , 10—0 (N_2+Ar)	Кислород	0.08	
	Азот	0.12	
	Аргон	0.12	
1—10 CO_2 , 1—20 O_2 , 70—100 N_2 , 0.2—2.00 Ar	Азот	0.11	
	Аргон	0.06	

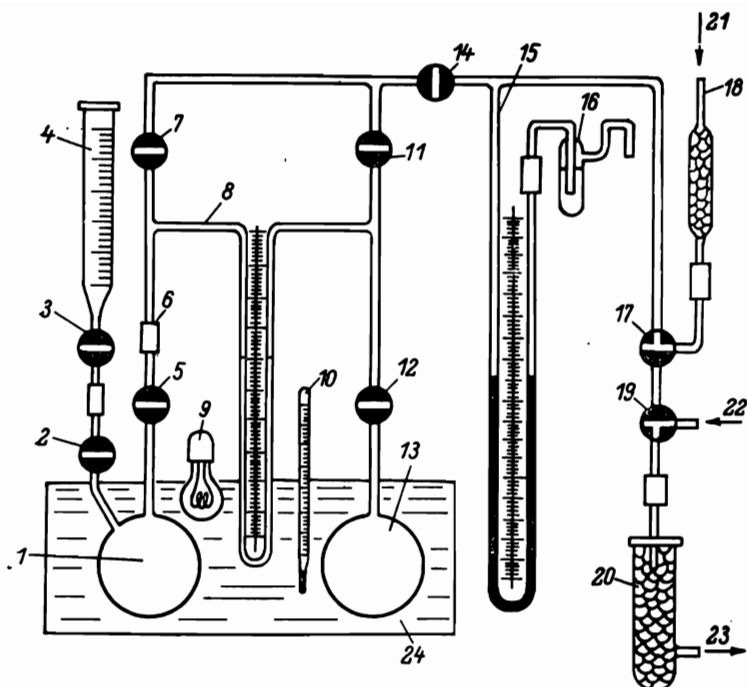


Рис. 3. Схема лабораторной манометрической установки для анализа агрессивных газов.

1 — рабочая колба; 2, 3, 5, 7, 11, 12, 14, 17, 19 — краны; 4 — градуированная бюретка; 6 — соединительная муфта; 8 — масляный манометр; 9 — нагреватель; 10 — термометр; 13 — компенсационная колба; 15 — ртутный термометр; 16 — ловушка; 18 — фильтр-осушитель; 20 — колонка с поглотителем аммиака; 21 — вход воздуха; 22 — вход анализируемого газа; 23 — выход на вакуумный насос; 24 — термостат.

метода. Однако сочетание двух методов, объемного и манометрического, т. е. применение установок УМК совместно с ЛМУ позволило разрешить задачу аттестации четырехкомпонентных ПГС, используемых для проверки масс-спектрометров МХ6203, следующего состава с допустимой погрешностью измерения Δ :

	Содержание, об. %	Δ , об. %
Диоксид углерода . . .	1—10	0.05
Кислород	1—20	0.07
Азот	78—100	0.11
Аргон	0.2—2	0.06

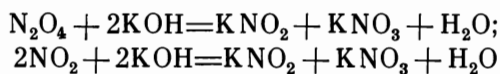
Основные метрологические характеристики манометрического метода применительно к установке ЛМУ, разработанного СКБ аналитического приборостроения АН СССР и аттестованного ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, приведены в табл. 3.

Оригинальная манометрическая установка предназначена для определения концентрации агрессивных газов (рис. 3). С ее помощью можно определять:

— сумму оксидов азота ($N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$) от 0.1 до 4 об. % в воздухе, азоте или инертных газах с погрешностью ± 0.03 об. %;

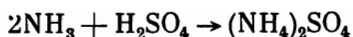
— аммиак от 0 до 10 об. % в воздухе, азоте или инертных газах с погрешностью ± 0.06 об. %.

Принцип метода определения оксидов азота заключается в поглощении их 0.5 н. раствором едкого кали по реакциям



с последующим измерением изменения давления за счет поглощенного объема оксидов. Равновесное состояние $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ берется при 25 °С (температура термостата в установке).

Принцип метода определения аммиака заключается в поглощении его 6 %-ным раствором H_2SO_4 по реакции



с последующим измерением изменения давления за счет поглощенного объема аммиака.

Основными элементами установки являются рабочая (I) и компенсационная (13) колбы емкостью 1000 мл (разница между ними в объемах не более 5 мл). Колбы между собой соединены манометром 8, заполненным вакуумным маслом. Вся установка соединена с вакуумным насосом и ртутным манометром 15, фиксирующим степень вакуума и заполнения колб. Обе колбы заполняются анализируемой газовой смесью при одинаковом давлении. Затем в колбу I заливается из бюретки 4 определенное количество раствора KOH (в случае определения оксидов азота) или раствора H_2SO_4 (в случае определения аммиака). После поглощения в колбе I оксидов азота или аммиака изменяется давление в колбах I и 13 и перепад давления измеряется по масляному манометру 8. Результаты рассчитываются по формуле

$$a = \frac{100 (\Delta P_0 - \Delta P)}{P},$$

где a — содержание NO_2 или NH_3 , об. %; ΔP_0 — перепад давления в холостой пробе за счет прилитого объема KOH или H_2SO_4 , мм рт. ст. (миллиметры масляного столба переводятся в миллиметры ртутного столба); ΔP — перепад давления, образовавшийся за счет объема поглощенного газа и объема прилитого реактива, мм рт. ст.; P — атмосферное давление во время анализа, мм рт. ст.

Кондуктометрический метод анализа. Кондуктометрический анализ газовых смесей, содержащих микроконцентрации оксида углерода, производится на установках КУ0202. Подробно метод анализа и устройство установок, разработанных в СКБ аналитического приборостроения НТО АН СССР и аттестованных ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, описаны ранее [4].

Принцип действия установки основан на измерении электропроводности поглотительного раствора до и после поглощения этим раствором диоксида углерода. Диоксид углерода образуется при окислении оксида углерода в реакционной печи с I_2O_5 при температуре порядка 150 °С. Следовательно, кондуктометрический метод и установка КУ0202 могут быть использованы также для определения содержания диоксида углерода в азоте, воздухе и инертных газах.

Метод позволяет анализировать содержание оксида углерода в газовых смесях в диапазоне от 3 до 60 мг/м³ ($2.6 \cdot 10^{-4}$ — $5.1 \cdot 10^{-3}$ об. %) в азоте, воздухе и инертных газах с погрешностью ± 1.8 мг/м³ (1 — 1.5) $\cdot 10^{-3}$ об. %. Метод метрологически обеспечивает аттестацию ПГС для газоанализатора ФЛ2101, а также аналогичных приборов на микроконцентрации оксида углерода.

Кондуктометрический метод позволяет также анализировать содержание диоксида углерода в диапазоне от 0 до 1 %, оксида углерода до 0.3 об. %, а также углеводородов в газовых смесях по диоксиду углерода, образующемуся при их сжигании.

Интерферометрический метод анализа. Интерферометрический метод анализа обеспечивает определение состава компонентов в бинарных газовых смесях, содержащих водород, метан, азот, при использовании отечественного интерферометра типа ИТР. Принцип действия прибора основан на измерении смещения интерференционной картины, обусловленного разностью показателей преломления анализируемого газа и газа сравнения. Основные метрологические характеристики метода приведены в табл. 4. Метод аттестован только для ПГС: водород—азот и водород—метан, но может быть применен и для определения состава бинарных ПГС с другими компонентами: гелий—азот, гелий—водород, фреон—азот, а также некоторых трехкомпонентных газовых смесей: гелий—кислород—азот, азот—аргон—гелий и др.

Адсорбционно-гравиметрический метод анализа. Адсорбционно-гравиметрический метод анализа используется для измерения содержания фреонов-12, -22, -114В2 в воздухе или азоте при раздельном присутствии или суммарно в диапазоне 0.1—6 мг/л.

Методика точного измерения массы фреона, поглощенного активированным углем, разработана в СКБ аналитического приборостроения НТО АН СССР

Таблица 4

Основные метрологические характеристики ПГС, аттестуемых на основе интерферометрического метода

Состав ПГС, об.%	Анализируемый компонент	Погрешность аттестации ПГС (\pm), об.%	Поверяемые газоанализаторы
1—12 H ₂ , 99—88 N ₂	Водород	0.03—0.08 (n=4)	ТП 1120, ОА 2309М, ОА 2309
	Азот	0.1—0.2 (n=3)	
12—50 H ₂ , 88—50 N ₂	Водород	0.08—0.3 (n=4)	
	Азот	0.2—0.8 (n=3)	
1—12 CH ₄ , 99—88 N ₂	Метан	0.05—0.1 (n=4)	
	Азот	0.1—0.2 (n=3)	
12—50 CH ₄ , 88—50 N ₂	Метан	0.1—0.3 (n=4)	
	Азот	0.2—0.8 (n=3)	

и аттестована ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. Основные метрологические характеристики ПГС, аттестованных адсорбционно-гравиметрическим методом анализа, приведены в табл. 5.

Таблица 5

Основные метрологические характеристики ПГС, аттестованных адсорбционно-гравиметрическим методом анализа

Состав ПГС (содержание фреона в азоте или воздухе), мг/л	Анализируемый компонент	Погрешность аттестации (\pm), мг/л			Поверяемые газоанализаторы
		n = 6	n = 8	n = 10	
0.1—0.2	Фреон-12, фреон-22, фреон-114В2 или сумма фреонов	0.03	0.02	0.2	ФЛ 6801, ФЛ 6802
0.3—0.5		0.05	0.05	0.04	
1.0		0.06	0.06	0.05	
2.0		0.06	0.06	0.07	
3.0—4.0		0.15	0.12	0.10	
5.0—6.0		0.20	0.18	0.17	

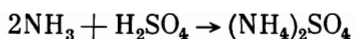
Фотоколориметрический метод анализа. Для определения микроконцентраций целого ряда компонентов, особенно агрессивных и токсичных газов, таких как хлор, бром, сероводород, гидразингидрат, бромистый метил, оксиды азота, аммиак и др., фотоколориметрический метод является необходимым.

Метод основан на измерении интенсивности окраски вещества, образовавшегося в результате взаимодействия химического соединения (в основном органического) с определяемым компонентом. Интенсивность окраски образовавшегося соединения, зависящую от концентрации анализируемого компонента, определяют на фотоколориметре со светофильтром, имеющим максимум пропускания для образовавшегося химического соединения.

Фотоколориметрический метод отличается высокой чувствительностью. Погрешность его в диапазоне от 0.01 до 0.1 мг/л составляет, как правило, $\pm(20-10)\%$. В газовой лаборатории колориметрический метод применяется для определения микроконцентраций сероводорода, кислорода, аммиака, диоксида азота и др.

Титриметрический метод анализа. Титриметрический метод является одним из традиционных, но еще широко применяемых методов анализа газов. Особенностью титриметрического метода является возможность решения широкого круга задач по анализу концентраций в диапазоне от сотых долей до целых процентов (объемных).

Суть метода состоит в химической реакции, позволяющей связать анализируемый компонент с последующим количественным определением продуктов реакции или непрореагировавшего вещества путем титрования. Так, например, аммиак в воздухе или азоте определяется путем поглощения аммиака титрованным раствором H₂SO₄ по реакции

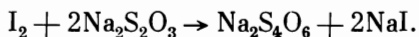


и последующего титрования избытка H_2SO_4 раствором едкого натра.

Хлор взаимодействует с раствором иодистого калия по реакции



с последующим оттитровыванием выделившегося иода раствором тиосульфата натрия по реакции



Титрометрический метод применяется для определения сероводорода (от 0.1 до 5%), аммиака (от 0.3 до 3%), диоксида углерода (от 0.01 до 0.25%).

Погрешность титрометрического метода не превышает погрешности объемного метода для концентраций от 0.5 об.% и выше. Для малых концентраций (от 0.01 об.% и выше) погрешность титрометрического метода может быть доведена до величины менее ± 0.01 об.%. Так, например, титрометрический метод определения CO_2 по баритовой воде дает погрешность в диапазоне от 0.01 до 0.25 об.%, равную ± 0.008 об.%.

Гравиметрический метод анализа. Гравиметрический метод анализа состава многокомпонентных газовых смесей отличается тем, что содержание входящих в ПГС компонентов может быть определено непосредственно в ходе приготовления ПГС.

Метод заключается в измерении массы газов, последовательно дозируемых в баллон, путем взвешивания баллона до и после ввода в него газа. На основании полученных данных рассчитываются молярные концентрации определяемых компонентов в газовых смесях.

Метод успешно применяется при определении состава пятикомпонентных газовых смесей, используемых для проверки масс-спектрометров МХ6203. Очевидным достоинством этого метода является совмещение приготовления и анализа ПГС, что позволяет повысить производительность труда. Метод обладает хорошей точностью и обеспечивает приготовление многокомпонентных ПГС с погрешностью не более 0.1 об.%. К числу недостатков метода относится необходимость особой технологии подготовки баллонов, например проведения галтовки, покрытия внутренней поверхности баллонов, хромирования и т. п., а также выбор баллонов, отличающихся минимальным весом.

Для дальнейшего снижения погрешности гравиметрического метода целесообразно применение исходных газов с минимально и точно измеренным составом примесей (например, хроматографическим методом).

Концентрация основного компонента в исходном газе может быть определена по формуле

$$C_{\text{осн}} = 100 - \sum_1^n x_i,$$

где $C_{\text{осн}}$ — концентрация основного компонента, об.%; n — число примесей в исходном газе; $\sum_1^n x_i$ — сумма концентраций примесей в исходном газе, об. %.

Хроматографический метод анализа. Хроматографический метод анализа в практике анализа газовых смесей постепенно вытесняет традиционные химические и физико-химические методы. Универсальность, экспрессность, высокая чувствительность, небольшие объемы газовой пробы, типовое аппаратное оформление — качества, присущие хроматографическому методу анализа.

По разделительной способности хроматографический метод не имеет конкурентов среди других методов, что позволяет производить анализ сложных многокомпонентных смесей. Перечисленные достоинства хроматографического метода создали необходимость развития и широкого применения его в практике газового анализа. В частности, разработана методика определения концентрации Ne , N_2 , Ar , Kг и CH_4 в диоксиде углерода в диапазоне от 0.1 до 0.3 об.% с погрешностью $\pm 7\%$ и в диапазоне от 0.7 до 1.2 об.% с погрешностью $\pm 3\%$.

Данная методика также позволяет определять примеси постоянных газов

в исходном диоксиде углерода с чувствительностью до 10^{-3} об.%. Метод основан на хроматографическом разделении газовой смеси на колонке с цеолитом СаА при температуре 20 ± 5 °С с поглощением CO_2 .

Выходные сигналы о наличии компонентов газовой смеси регистрируются детектором по теплопроводности и преобразуются в цифровые значения площадей хроматографических пиков с помощью системы обработки информации. Количественная оценка осуществляется сравнением цифровых значений площадей пиков определяемого компонента в двух последовательных опытах: в пробе анализируемой газовой смеси и в пробе чистого компонента.

Хроматографическому методу предстоит решать ряд задач, которые не могут быть реализованы ни одним из вышеописанных методов. В первую очередь это относится к методам определения микроконцентраций фреонов (Ф-12, Ф-22, Ф-114В2), к работам по аттестации чистоты исходных газов после их предварительной очистки на универсальной установке очистки газов (УОГ), к методам гравиметрической калибровки дозирующих устройств хроматографов, что позволяет повысить точность измерений.

Приведенные материалы показывают, что задача определения состава основных бинарных и многокомпонентных ПГС решается с применением комплекса аналитических установок, основанных на различных принципах действия. Состав ПГС, диапазоны измеряемых концентраций, погрешности измерений, полученные с применением указанных методов, удовлетворяют требованиям метрологического обеспечения газоаналитических приборов, разрабатываемых в СКБ аналитического приборостроения НТО АН СССР.

Однако все возрастающий уровень развития газоаналитических измерений, равно как и рост номенклатуры ПГС, требует дальнейшего развития техники газового анализа. Эти задачи могут быть решены путем дальнейшего совершенствования как существующих, так и внедрения новейших методов и средств, отличающихся более высокой производительностью, точностью и надежностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Метрологическое обеспечение аналитических приборов и систем. Сб. науч. тр. ВНИИАП. Киев, 1979.
2. Коллеров Д. К. Газоанализаторы. Проблемы практической метрологии. М., 1980.
3. Перегуд Е. А.; Горелик Д. О. Инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы. Л., 1981.
4. Краснокутская А. А., Одоева Л. А., Яблонская Н. Ф., Рейман Л. В. — Реф. сб. Кислородная промышленность. М., 1978, № 1, с. 10—16.