

С. В. Лавринов, Е. В. Петрова, Р. Г. Романова

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КАЛИБРОВКИ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КОМПОНЕНТОВ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Ключевые слова: калибровка газоанализаторов, компоненты газовых сред, алгоритм калибровки, неопределенность измерений, валидация, верификация.

В статье представлены результаты разработки универсальной методики калибровки средств измерений содержания компонентов в газовых средах. Методика может быть применена как для самых простых газоанализаторов неавтоматического действия (ручные), так и для автоматических, имеющих свое программное обеспечение, а также позволяет пользователю подстроить параметры прибора под определенные условия среды. Составлен алгоритм калибровки газоанализаторов, описан процесс оценки результатов измерений. Предлагаемая методика была апробирована на газоанализаторах марки АНКАТ-7664 Микро различных моделей, предназначенных для непрерывных автоматических измерений объёмной доли кислорода, диоксида азота и оксида углерода, пропана, метана, сероводорода, диоксида азота, диоксида серы, хлора, хлороводорода, аммиака и дозрывоопасных концентраций горючих газов и паров, их смесей в воздухе рабочей зоны. Получены экспериментальные данные по калибровке данного вида анализаторов, рассчитана стандартная неопределенность измерений по типу А. Выделены исходные данные для оценивания стандартной неопределенности по типу В и рассчитана расширенная неопределенность измерений. Проведена валидация разработанной методики методом межлабораторных сравнительных испытаний. Для проведения валидации выбрали два прибора в разных диапазонах измерений: многоканальный газоанализатор ДАГ-510 и газоанализатор ОХУВАВУ М+і О₂. Результаты проведенных межлабораторных сличений и соответствие критериям верификации, таким как нормативное обеспечение, диапазон измерений, средства калибровки, квалификация персонала и требования безопасности подтвердили применимость разработанной методики.

S. V. Lavrinov, E. V. Petrova, R. G. Romanova

DEVELOPMENT OF CALIBRATION METHODOLOGY FOR GAS ANALYSERS TO DETERMINE THE CONTENT OF COMPONENTS IN GAS MEDIA

Keywords: calibration of gas analyzers, gas media components, calibration algorithm, measurement uncertainty, validation, verification.

The article presents the results of the development of a universal calibration technique for measuring the content of components in gaseous media. The technique can be applied both for the simplest non-automatic gas analyzers (manual) and for automatic ones with their own software, and also allows the user to adjust the device parameters to certain environmental conditions. An algorithm for calibrating gas analyzers has been compiled, and the process of evaluating measurement results has been described. The proposed technique has been tested on ANCAT-7664 Micro gas analyzers of various models designed for continuous automatic measurements of the volume fraction of oxygen, carbon dioxide and monoxide, propane, methane, hydrogen sulfide, nitrogen dioxide, sulfur dioxide, chlorine, hydrogen chloride, ammonia and pre-explosive concentrations of flammable gases and vapors, their mixtures in the air of the working area. Experimental data on calibration of this type of analysers are obtained and the standard uncertainty of measurements for type A is calculated. The initial data for estimation of the standard uncertainty for type B are selected and the expanded uncertainty of measurements is calculated. Validation of the developed method was carried out by the method of interlaboratory comparative tests. Two instruments in different measurement ranges were selected for validation: a multichannel gas analyser DAG-510 and a gas analyser OXYBABY M+i O₂. The results of interlaboratory comparisons and compliance with verification criteria such as regulatory support, measurement range, calibration tools, personnel qualification and safety requirements confirmed the applicability of the developed methodology.

Введение

Все существующие на данный момент газоанализаторы классифицируются, исходя из конструктивных и технологических особенностей. При классификации характеризуются конкретные функциональные возможности приборов газового анализа. Основным рабочим органом газоанализатора являются датчики, основанные на различных принципах преобразования аналитического сигнала [1-3]: термокаталитические, термокондуктометрические, электрохимические, фотоионизационные, полупроводниковые сенсорные и анализаторы температуры пламени. Принцип действия датчика обуславливает основные

метрологические характеристики газоанализаторов, такие как избирательность, чувствительность, диапазоны измерения аналитического сигнала и т.д.

В настоящее время ввиду отсутствия специальных методик, калибровка газоанализаторов для определения содержания компонентов в газовых средах производится по алгоритмам поверки, не учитывающим особенности процесса калибровки, который может отличаться от поверки, как в сторону упрощения, так и в сторону усложнения процедуры [4]. В связи с этим актуальной задачей представляется разработка универсальной методики калибровки газоанализаторов, обеспечивающей точность и метрологическую прослеживаемость результатов измерений.

Результаты исследования и их обсуждение

Алгоритм выполнения калибровки с учетом требований действующих нормативных документов [5-11] представлен на рис. 1.

Калибруемое средство измерения и средства калибровки подготавливаются к работе посредством проведения регламентных (подготовительных) операций в соответствии с указаниями, приведенными в эксплуатационной документации. Калибровка производится в следующих условиях:

- температура окружающего воздуха $(20 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$;
- относительная влажность воздуха от 30 до 80 %;
- атмосферное давление от 84,4 до 106,7 кПа;
- исключены вибрация, тряска, удары, влияющие на работу газоанализатора.

При проведении операций калибровки на вход газоанализатора подается ГСО-ПГС с расходом, условленным технической документацией газоанализатора, с предварительной продувкой чистым воздухом. При подаче ГСО-ПГС фиксируются установившиеся показания газоанализатора. Операции предполагают повторение в трех точках диапазона измерения, а при проведении калибровки многоканального прибора – в трех точках каждого диапазона соответственно.

Важным аспектом разработки методики калибровки является оценивание результатов измерений, которое производится в пять шагов:

1. Составляется уравнение измерений.
2. Оцениваются входные величины и их неопределенности.
3. Производится оценка выходных величин и их неопределенностей.
4. Составляется бюджет неопределенности для измерений в трех точках.
5. Представляются результаты калибровки.

Оценка неопределенности результатов измерений является обязательной процедурой [12-15].

Параметры газоанализаторов, а также минимально возможные неопределенности в любой точке диапазона измерений отражены в табл. 1.

Таблица 1 - Параметры газоанализаторов и неопределенности измерений

Table 1 – Gas analyser parameters and measurement uncertainties

Диапазон измерений	Неопределенность
Массовая концентрация компонента (1,25 – 5800) мг/м ³ (1,07 – 20000) млн ⁻¹	$U_{0,95} = 1,5\%$ $U_{0,95} = 1\%$
Объемная доля компонента (0,505 – 99,49) % об.	$U_{0,95} = 0,01\%$ об.

При проведении калибровки газоанализаторов влияющими факторами являются температура и давление. Но, чаще всего при проведении измерений используется ГСО-ПГС, т.е. в этом случае вкладами температуры и давления можно пренебречь, так как при изготовлении газовой смеси в условиях, аналогичных лабораторным, производитель учитывает их влияние и вклады в расширенную неопределенность аттестованного значения ГСО-ПГС.

Модельное уравнение калибровки газоанализаторов можно представить в следующем виде:

$$\Delta = (X_c + \Delta_c) - (X_s + \Delta_s),$$

где Δ_c – дискретность калибруемого СИ, % об.; X_c – измеренное значение, % об.; Δ_s – аттестованное значение ГСО-ПГС, % об.; X_s – расширенная неопределенность ГСО-ПГС из сертификата калибровки, % об.

Но эксплуатация прибора может быть и в условия, отличных от лабораторных. Тогда неопределенность измерений должна содержать вклады температуры и давления которые, согласно ГОСТ Р 8.974, можно переопределить через коэффициент сжимаемости газа (Z).

Представление бюджета неопределенности в этом случае включает описание уравнения измерения и составляющих неопределенности, и может быть представлена в виде табл. 2.

Суммарная стандартная неопределенность:

$$u(\Delta) = \sqrt{u^2(x_s) + u^2(\bar{x}_c) + u^2(\Delta_c) + u^2(Z)},$$

где $u(x_s)$, $u(x_c)$, $u(\Delta_c)$, $u(Z)$ – вклады отдельных составляющих бюджета неопределенности.

Расширенная неопределенность рассчитана по формуле:

$$U_p = u(\Delta) \cdot k,$$

где $u(\Delta)$ – суммарная стандартная неопределенность; k – коэффициент охвата (принят равный 2).

Предлагаемая методика успешно апробирована для газоанализатора АНК-7664Микро, -01, ..., -18 с использованием следующих средств калибровки: СО состава искусственной газовой смеси на основе инертных и постоянных газов (ИП-М-1) ГСО 10531-2014, первый разряд (кислород в азоте, метан в воздухе, оксид углерода в азоте); СО состава искусственной газовой смеси на основе химически активных газов (ХА-М-1) ГСО 10546-2014, первый разряд (сероводород в воздухе).

Полученные результаты расчета по трем точкам представлены в табл. 3.

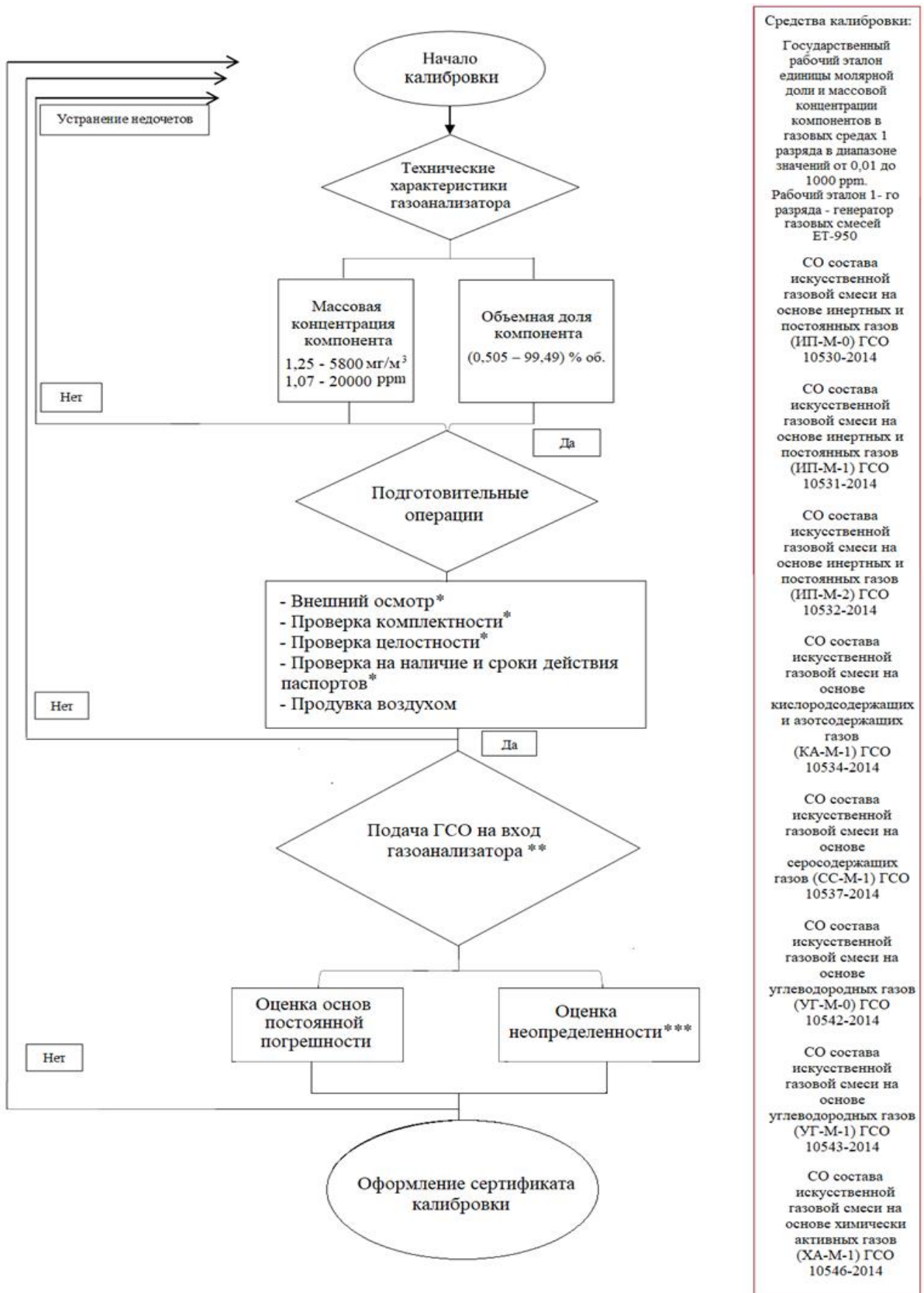


Рис. 1 – Алгоритм калибровки газоанализаторов

Fig. 1 – Calibration algorithm for gas analysers

Таблица 2 – Бюджет неопределенности для измерений в точке №1

Table 2 – Uncertainty budget for measurements at point №1

Входная величина	Оценка входной величины	Стандартная неопределенность	Тип оценивания	Коэффициент чувствительности	Вклад неопределенности
X_c	0,5	0,058	A; n=3	1	0,058
Δ_c	0,1	0,029	B	1	0,029
X_s	0,409	0,004	B	1	0,004
Z	0,9993	0,0004	B	1	0,0004

Таблица 3 – Результаты расчета расширенной неопределенности

Table 3 – Results of the expanded uncertainty calculation

$\omega(O_2)$, % об.	$u(\Delta)$, % об.	k	U_p , % об.
0,5	0,065	2	0,13
14,8	0,106	2	0,21
29,0	0,135	2	0,27

Валидация и верификация разработанной методики проведены методом межлабораторных сравнительных испытаний с участием двух независимых испытательных лабораторий.

В результате проведенных процедур получена удовлетворительная оценка характеристики функционирования разработанной методики калибровки средств измерений для определения содержания компонентов в газовых средах. Таким образом, получено подтверждение возможности практического применения методики калибровки газоанализаторов.

Заключение

Представленная методика калибровки средств измерений для определения содержания компонентов газовых сред позволяет точно оценить метрологические характеристики приборов и обеспечивает цепь метрологической прослеживаемости. Операции по калибровке были реализованы в полном объеме.

Посредством проведения процедур валидации и верификации подтверждена пригодность разработанной методики к применению. Получены удовлетворительные результаты оценки, указывающие на эффективность предложенного алгоритма калибровки и возможность использования методики для калибровки газоанализаторов различных типов.

Применение методики открывает возможности: – использования прошедших калибровку газоанализаторов в испытательных и калибровочных

лабораториях, аккредитованных в соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025;

– обеспечения непрерывного контроля точностных характеристик средств;

– гарантии порядка содержания парка средств измерений и повышения общего уровня безопасности.

Литература

- 1 Р.Т. Франко, Г.Б. Кадук, А.А. Кравченко. *Газоаналитические приборы и системы*. М.: Машиностроение, 1983. – 128 с.
- 2 Т.А. Калайда, Р.В. Графушин. *Успехи в химии и химической технологии* 61-63 (2017).
- 3 А.М. Мелик-Шахназаров, М.Г. Маркатун, В.А. Дмитриев. *Измерительные приборы со встроенными микропроцессорами*. М.: Энергоатомиздат, 2008. - 240 с.
- 4 ГОСТ 8.820-2013 *Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Метрологическое обеспечение. Основные положения*. Москва: Стандартинформ, 2014. -5 с.
5. Приказ Министерства экономического развития Российской Федерации от 26.10.2020 № 707 «Об утверждении критериев аккредитации и перечня документов, подтверждающих соответствие заявителя, аккредитованного лица критериям аккредитации» [Электронный ресурс] // ГАРАНТ: справочно-правовая система. Режим доступа: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/74808101/?ysclid=1w4vyxxfaj247087727>.
- 6 ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2019 *Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий*. Москва: Стандартинформ, 2012. -36 с.
- 7 РМГ 29-13. «ГСИ Метрология. Основные термины и определения. Рекомендация по межгосударственной стандартизации». М. Стандартинформ, 2014. -55 с.
- 8 МИ 3290-2010. «Государственная система обеспечения единства измерений. Рекомендация по подготовке, оформлению и рассмотрению материалов испытаний средств измерений в целях утверждения типа». М.: ФГУП ВНИИМС, 2010. -13 с.
- 9 ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 *Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения*. М.: Стандартинформ, 2009. -3 с.
- 10 ГОСТ Р 8.879 - 2014 *Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики калибровки. Основные требования к содержанию и изложению*. М.: Стандартинформ, 2014. -85 с.

- 11 И.П. Захаров, С.В. Водотыка, Е.Н. Шевченко. *Измерительная техника*. 19- 22 (2011).
- 12 ГОСТ Р 8.879-2014 ГСИ. *Методики калибровки средств измерений. Общие требования к содержанию и изложению*. Стандартинформ, 2015. -6 с.
- 13 ГОСТ 34100.1-2017 *Неопределенность измерения. Часть 1. Введение в руководства по выражению неопределенности измерения*. М.: Стандартинформ, 2018. -27 с.
- 14 ГОСТ 34100.3-2017 *Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения*. М.: Стандартинформ, 2018. -138 с.
- 15 А.А.Данилов, Ю.Г.Тюрина. *Законодательная и прикладная метрология*. 33-34(2017).

References

1. R.T. Franko, G.B. Kaduk, A.A. Kravchenko. *Gas-analytical devices and systems*. Moscow: Mashinostroenie, 1983. - 128 p.
2. T.A. Kalaida, R.V. Grafushin. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* 61-63 (2017).
3. A.M. Melik-Shakhnazarov, M.G. Markatun, V.A. Dmitriev. *Measuring devices with integrated microprocessors*. Moscow: Energoatomizdat, 2008. - 240 p.
4. GOST 8.820-2013 *State system for ensuring the uniformity of measurements (GCI). Metrological support. Basic provisions*. Moscow: Standartinform, 2014. -5 p.
5. Order of the Ministry of Economic Development of the Russian Federation from 26.10.2020 № 707 'On approval of accreditation criteria and the list of documents confirming the compliance of the applicant, accredited person with the accreditation criteria' [Electronic resource] // GARANT: legal reference system. Access mode: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/74808101/?ysclid=1w4vyxxfaj247087727>.
6. ГОСТ ИСО/МЕК 17025-2019 *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*. Moscow: Standartinform, 2012. -36 p.
7. RMG 29-13. *GSI Metrology. Basic terms and definitions. Recommendation on interstate standardisation*. М. Standartinform, 2014. -55 p.
8. MI 3290-2010. *State system for ensuring the uniformity of measurements. Recommendation on preparation, execution and review of materials of tests of measuring instruments for the purpose of type approval*. М.: FGUP VNIIMS, 2010. -13 p.
9. GOST R ISO 5725-1-2002 *Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results. Part 1. Basic provisions and definitions*. Moscow: Standartinform, 2009. - 3 p.
10. GOST R 8.879 - 2014 *State system for ensuring the uniformity of measurements (GSI). Calibration methods. Basic requirements for content and presentation*. Moscow: Standardinform, 2014. -85 p.
11. I.P. Zakharov, S.V. Vodotyka, E.N. Shevchenko. *Izmeritel'naya tekhnika*. 19- 22 (2011).
12. GOST R 8.879-2014 *GSI: Methods of calibration of measuring instruments. General requirements for content and presentation*. Standardinform, 2015. -6 p.
13. GOST 34100.1-2017 *Measurement uncertainty. Part 1. Introduction to guidelines for the expression of measurement uncertainty*. Moscow: Standardinform, 2018. - 27 p.
14. GOST 34100.3-2017 *Measurement uncertainty. Part 3. Guidelines for the expression of measurement uncertainty*. Moscow: Standardinform, 2018. -138 p.
15. А.А.Данилов, Ю.Г.Тюрина. *Legislative and applied metrology*. 33-34(2017).

© С. В. Лавринов – магистрант кафедры Аналитической химии, сертификации и менеджмента качества (АХСМК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия; Е. В. Петрова – д. х. н., профессор кафедры АХСМК, КНИТУ; Р. Г. Романова – к. х. н., доцент кафедры АХСМК, КНИТУ, romanova_rg@mail.ru.

© S. V. Lavrinov – Master-student, Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management (ACCQM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia; E. V. Petrova – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the ACCQM department, KNRTU; R. G. Romanova – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the ACCQM department, KNRTU, romanova_rg@mail.ru.