

ПРОИЗВОДСТВО ПОВЕРОЧНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ НА УРАЛЕ

И.Г.Нистель
АО "ПГС"

624051, Свердловская область, Заречный, Мира, 35

Описан опыт создания производства поверочных газовых смесей.

ПГС (поверочная газовая смесь) – государственный стандартный образец состава газовой смеси.

Развитие и внедрение газоаналитического контроля в промышленности, науке и технике привело к появлению большого количества приборов, работа которых основана на различных принципах. В отличие от химических методов анализа, осуществляющих фактически прямое определение компонентов, во всех газоанализаторах для установления зависимости значения аналитического сигнала от концентрации определяемого компонента (градуировки) требуются газовые смеси известного состава с аттестованными метрологическими характеристиками.

В 50 – 60-е годы подобные смеси выпускались на газосмесительных станциях приборостроительных предприятий и применялись, в основном, на этих предприятиях в качестве образцов сравнения.

В СССР в конце 60-х годов был разработан государственный стандарт, регламентирующий технические требования и методы испытаний автоматических газоанализаторов. С начала 70-х годов на газоанализаторы стали повсеместно распространяться метрологические нормы и правила, в частности, правило об их поверке: первичной – при выпуске из производства, и периодической при эксплуатации. В связи с этим резко возросла потребность в газовых смесях метрологического назначения, приготавливаемых и хранящихся в баллонах под давлением [1].

В 1974 году в Японии было закуплено оборудование и запущен цех по производству ПГС на Балашихинском кислородном заводе (БКЗ), г. Москва. Подобные производства были организованы на Московском газоперерабатывающем заводе,

Нистель Илья Германович – главный инженер АО "ПГС".

Область научных интересов: газовая технология, метрология газоаналитических измерений, анализ микропримесей постоянных газов.

Автор около 30 научных публикаций, в том числе 2 авторских свидетельств.

Ленинградском заводе "Лентехгаз", Смоленском ПО "Аналитприбор", ПО "Вырупприбор" (Эстония), Котовском автогенном заводе, Днепропетровском кислородном заводе. Кроме того,

ПГС изготавливались на газовых станциях в НТО АН СССР (Ленинград), ВНИИМ им. Д.И.Менделеева (Ленинград), ВНИИ Аналитического приборостроения (Киев), УкрЦСМ, СКБ средств аналитической техники (Ужгород) и на некоторых других предприятиях. В конце 80-х годов объем выпуска ПГС достиг порядка 70 тыс. баллонов в год. Практически все производители ПГС находились в европейской части страны.

В это же время во ВНИИМ им. Д.И.Менделеева и ряде других организаций проводились работы по нормативному и метрологическому обеспечению производства ПГС. В настоящее время ВНИИМ им. Д.И.Менделеева является ведущей организацией, курирующей работы по метрологическому обеспечению газоаналитических измерений в России [2].

Предприятия Уральского региона традиционно получали ПГС, в основном, из Москвы и Ленинграда. Некоторые типы смесей, например смеси состава $H_2 - O_2$, $O_2 - H_2$, поставлялись с Котовского автогенного завода и некоторых других предприятий.

С развалом СССР и последующим экономическим кризисом производство ПГС резко сократилось, к тому же многие производители оказались в других государствах.

С начала 80-х годов в Свердловском филиале Научно-исследовательского и конструкторского института энерготехники (СФ НИКИЭТ) проводились экспериментальные работы по отработке

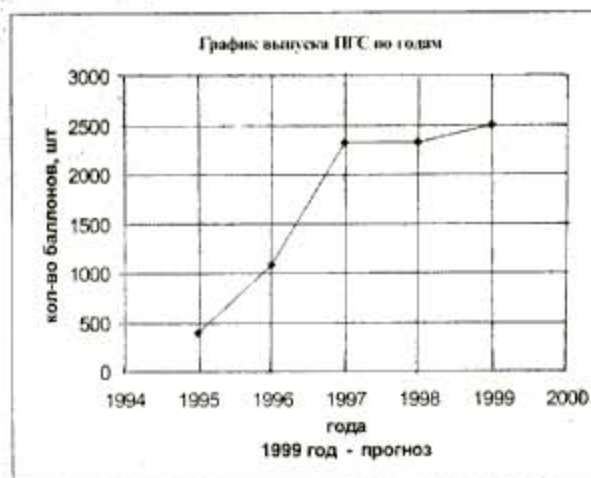
технологии высокотемпературного газоохлаждаемого реактора (ВТГР) и опытного термоядерного реактора (ОТР). В качестве теплоносителя в этих установках предполагалось использовать гелий. С этой целью был создан внереакторный гелиевый стенд (ВГС) с рекордными, по тем временам, параметрами: давление теплоносителя до 16 Мпа, температура экспериментальных участков до 1000°C и расходом гелия до 250 г/с. За 9 лет работы были отработаны многие вопросы газовой технологии, в том числе: технология подготовки элементов и узлов установки, фильтров системы очистки, пробоотбор и анализ особо чистого газа, технология очистки гелиевого теплоносителя, некоторые вопросы метрологического обеспечения анализа особо чистого гелия и многие другие. В 1990 году финансирование работ по газовой тематике было прекращено. Идея производства ПГС в городе Заречном Свердловской области возникла как логическое продолжение работ по тематикам, связанным с газовыми технологиями.

В октябре 1993 года Фонд развития "Технополис-Заречный" совместно с АО "Технопарк" по программе поддержки малого предпринимательства объявил конкурс инвестиционных проектов. На этом конкурсе проект "Производство ПГС" победил в номинации наукоемких производств и получил приз – льготный кредит на реализацию проекта. В феврале 1994 года было зарегистрировано акционерное общество закрытого типа "ПГС". В течение 1994 года было создано производство, включающее в себя: газосмесительные установки для приготовления смесей, смонтирована весовая установка для приготовления эталонов, вспомогательное оборудование для подготовки баллонов, на двух хроматографах "Цвет-560" запущены и отработаны методики анализа газовых смесей, проведены исследования по определению метрологических характеристик методик выполнения измерений и подготовлены материалы для их метрологической аттестации. В начале 1995 года методики анализа смесей были аттестованы во ВНИИМ им. Д.И.Менделеева и в феврале производство было принято рабочей комиссией. 25 февраля АО "ПГС" получило лицензию на право выпуска ПГС – государственных стан-

дартных образцов состава газовых смесей согласно "Перечню ...", утвержденному во ВНИИМ им. Д.И.Менделеева.

Первоначально в "Перечень ..." вошло 89 Государственных стандартных образцов (ГСО). По мере становления производства и приобретения аналитического оборудования увеличивался и список выпускаемых ГСО, который в настоящее время включает в себя около 300 наименований стандартных образцов.

Производство товарных ПГС возрастало примерно в 2 раза ежегодно. На рисунке приведен график выпуска ПГС за 1995 - 1999 г. (1999 год – прогноз). Снижение роста в 1998 году связано с известным кризисом, начавшимся в августе.



В настоящее время производство располагает:

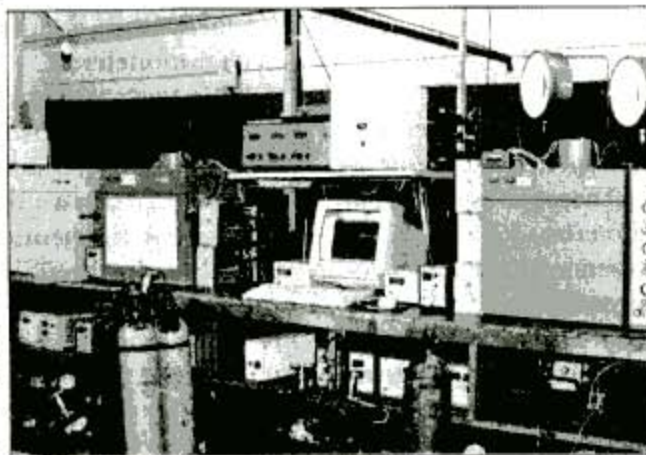
- двумя газосмесительными установками для одновременного приготовления до 10 баллонов газовых смесей манометрическим методом;
- установкой для термовакуумной десорбции баллонов (возможна подготовка одновременно до 8 баллонов емкостью 4 литра или до 4 баллонов емкостью 10-12 литров);
- участком ревизии баллонов;

- установкой для перемешивания смесей в баллонах любой емкости;

- различным вспомогательным оборудованием.

Практически все перечисленное оборудование разрабатывалось и изготовлялось собственными силами.

Аналитическая лаборатория располагает:



- тремя хроматографами "Цвет-500";
- установкой для измерения массы газов "УИМГ-3", лабораторными весами ВЛР-200;
- трехканальной газосмесительной установкой для приготовления газовых смесей "ГГС-03";
- образцовым лазерным интерферометром для анализа бинарных смесей различного состава в широком диапазоне концентраций;
- образцовым газоанализатором "ГИАМ-15М2" для определения микропримесей монооксида углерода в диапазоне 0,5 - 500 мл⁻¹;
- коллекцией чистых газов для приготовления весовых эталонов и товарных ПГС.

Метрологическая база производства основывается на следующем образцовом оборудовании:

1. Установка для измерения массы газов "УИМГ-3".

Установка имеет следующие характеристики:

- максимальная взвешиваемая масса на весах 10 кг;
- минимальная определяемая масса 10 г;
- максимально определяемая масса 1 100 г;
- погрешность 18 мг.

Установка позволяет приготавливать смеси любого состава в диапазоне концентраций от 0,050 до 99% с погрешностями, указанными в таблице 1.

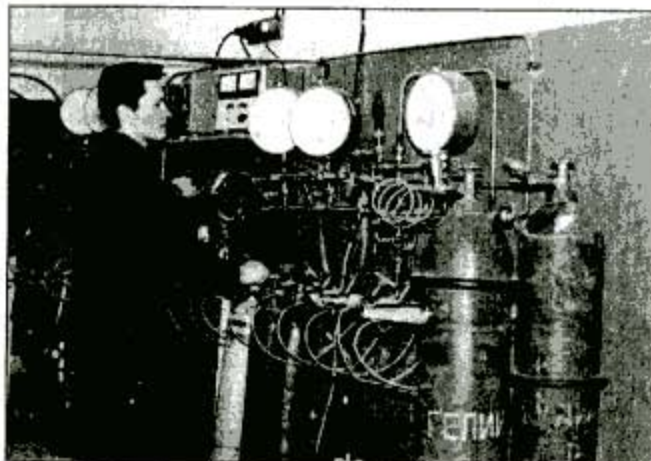


Таблица 1

Погрешности приготовления газовых эталонов на установке УИМГ-3

Молярная доля определяемого компонента	границы погрешности ($\alpha = 0,99$)	
	относительной, %	абсолютной, %
От 0,010 до 0,099	1,5	
От 0,10 до 0,49	0,8	
От 0,50 до 9,9	0,3	
От 10 до 94	-	0,04
От 95 до 99	-	0,02

Для приготовления смесей с небольшим содержанием определяемого компонента применяется так называемый "двойной весовой" метод. Для этого используются дозы объемом 120 и 200 см³, изготовленные из алюминиевого сплава и рассчитанные на избыточное давление до 1 МПа, при этом масса доз составляет 140 г и 160 г соответственно. В дозу закачивается примесный газ, доза взвешивается на аналитических весах ВЛР-200, подсоединяется к баллону-приемнику,

и газ количественно переносится в баллон. После этого доза вновь взвешивается. Масса дозируемого компонента определяется по разности двух взвешиваний. После этого в баллон-приемник добавляется основной газ и происходит взвешивание на установке УИМГ-3. Такой метод позволяет количественно дозировать в баллон-приемник как минимум 100 мг примесного газа с погреш-

ностью порядка 0,5%.

2. Образцовый лазерный интерферометр.

Интерферометр используется для анализа бинарных смесей различного состава в диапазоне концентраций от 0,5 до 99% с сум-

марной погрешностью от 0,05 до 0,5%.

3. Генератор газовых смесей ГГС-03.

Генератор представляет собой трехканальную динамическую газосмесительную установку с высокоточными термоанемометрами. Первый канал имеет рабочий диапазон от 150 до 1500 см³/мин, второй канал от 15 до 150 см³/мин, третий канал - от 1 до 10 см³/мин. Максимальный коэффициент разбавления 1500. Суммарная погрешность задания и поддержания расхода от 0,5 до 1,5 %. Генератор позволяет получить на выходе газовые смеси различного состава в широком диапазоне концентраций с суммарной погрешностью от 1 до 3 %. При этом используются особо чистые газы, содержание основного компонента в которых должно быть > 99,98 %. Следует отметить, что если в качестве одного из исходных газов использовать газовую смесь с маленькими содержаниями определяемого компонента, то на выходе можно получить смесь с микросодержанием определяемого компонента ($C < 100$ мл⁻¹).

4. Коллекция чистых газов.

Для приготовления эталонов используются особо чистые газы, достоверное содержание основного компонента в которых составляет > 99,99 %. Получение и хранение газов такой чистоты представляет собой сложную задачу. В рамках небольшого предприятия организация очистки исходных газов будет нерентабельна. Поэтому коллекция чистых газов собиралась по всей стране на специализированных предприятиях.

Для приготовления ПГС используются основ-

ные газы (газы-разбавители): воздух, азот, гелий, аргон, кислород, водород. Примесные газы: метан, водород, кислород, монооксид углерода, диоксид углерода, пропан, азот, бутан, гексан. Основной метод анализа при аттестации приготовленных ПГС - хроматографический. Аттестованы и используются методики анализа, характеристики которых приведены в таблице 2.

Характеристики методик анализа.

анализируемые компоненты	диапазон определяемых концентраций	относительная погрешность измерения
$\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_4\text{H}_{10}, \text{C}_5\text{H}_{12}, \text{C}_6\text{H}_{14}$	5 мл ⁻¹ - 99 %	2 - 10 %
H_2	0,01 - 99 %	0,4 - 1,5 %
O_2	0,1 - 50 %	0,1 - 1,5 %
CO	1 - 500 мл ⁻¹ ; 0,1 - 50 %	1 - 10 %
CO_2	0,05 - 99 %	0,4 - 1,5 %

Все измерения проводятся в режиме компарирования - сравнения с эталоном нулевого разряда при каждом измерении.

Получение особо чистых газов связано прежде всего с отработкой методик определения микропримесей и организацией метрологического обеспечения этих методик анализа. При этом в работе должны использоваться исходные газы, более "чистые", чем анализируемые. Получается своеобразный замкнутый круг. Этот круг удалось разорвать на заводе "Лентехгаз", где получают чистые O_2 и N_2 , на Балашихинском кислородном заводе ($\text{CH}_4, \text{C}_3\text{H}_8, \text{CO}_2$), Оренбургском гелиевом заводе (He), Нижнетагильском металлургическом комбинате (Ar) и некоторых других предприятиях.

Метрологическая база АО "ПГС" позволяет обеспечивать эталонами аналитический комплекс. "Библиотека" эталонов постоянно включает в себя 60 - 70 баллонов с эталонами. Ежегодно проводятся сличения с Государственным первичным эталоном единицы молярной доли компонента в газовых средах ГЭТ 154-88, который находится в ГП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева". Все сличения прошли успешно.

В настоящее время заказчиками газовых смесей в АО "ПГС" являются более 170 предприятий. Основная масса заказчиков находится в Тюменской, Свердловской, Пермской, Челябинской,

Курганской, Омской, Томской областях, Татарстане, Башкортостане, Казахстане. Были разовые заказы из Красноярска, Иркутска и некоторых других городов.

Самыми крупными, по объему заказов, являются нефтегазодобывающие и перерабатывающие предприятия, энергетические и металлургические предприятия. Объем заказа таких предприятий доходит до 200-250 баллонов. Более мелкие заказы размещают областные, городские и районные организации газоснабжения, Центры метрологии и стандартизации, санитарно-эпидемиологические станции, предприятия по обслуживанию переносных газоанализаторов для анализа выхлопных газов автомобилей (ГИБДД), предприятия химической промышленности, машиностроительные и горнодобывающие предприятия, приборостроительные предприятия и предприятия, выпускающие и обслуживающие медицинскую технику, организации другого профиля. В таблице 3 представлены процентные соотношения заказов по отраслям промышленности.

Таблица 2

Таблица 3

Процентные соотношения заказов по отраслям промышленности

Отрасли производства	Доля заказов, %
Нефтегазодобывающие и перерабатывающие предприятия	13,8
Энергетика	13,4
Металлургия	10,8
Коммунальное газоснабжение	6,6
ГИБДД	7,5
Центры метрологии и стандартизации	6,6
Санитарно-эпидемиологические станции	5,2
Предприятия Минсредмаша	6,2
Химическая промышленность	6,6
Машиностроение	4,3
Горнодобывающие предприятия	4,9
Приборостроительные предприятия	3,6
Предприятия обслуживающие медтехнику	3,0
Пищевые предприятия	1,3
Разное	6,2

Первые 4 отрасли дают около 70 % оборота предприятия.

Дальнейшее развитие производства предполагается по следующим направлениям.

1. Для аттестации ПГС с микропримесными содержаниями компонентров и анализа сырья необходимо отработать методики определения микропримесей постоянных газов. К сожалению в настоящее время отечественной промышленностью приборы для подобных целей не выпускаются.

2. Расширение номенклатуры в первую очередь будет происходить с запуском в серийное производство ПГС с газами-загрязнителями атмосферы: NO , NO_2 , SO_2 , NH_3 . Потребность в смесях та-

кого состава для региона оценивается в 500 – 600 баллонов в год. Решение этой задачи также требует приобретения дорогостоящего оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нежиховский Г.Р. Метрологические аспекты анализа неорганических газов/ В сб. Методы анализа неорганических газов. СПб.:Химия. 1993.
2. Горелик Д.О., Конопелько Л.А. Мониторинг загрязнения атмосферы и источников выбросов. Аэро-аналитические измерения. М.: Издательство стандартов, 1992.

* * * * *

АО "ПГС"

Лицензия № 025И от 24.02.98 г, выдана Уральским центром стандартизации, метрологии и сертификации на право изготовления поверочных газовых смесей

Предлагает вниманию предприятий, эксплуатирующих газоаналитическую аппаратуру

✓ Поверочные газовые смеси

Номенклатура - согласно Гос.реестра ПГС по ТУ-6-16-2956-92.
Смеси, не входящие в Гос.реестр,
могут быть изготовлены по отдельному заказу.

✓ Многокомпонентные газовые смеси

на основе He , N_2 , O_2 , H_2 , Ar , воздуха с содержанием CO , CO_2 , O_2 , H_2 , He , Ar ,
 Xe , Kr , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_6H_{14} .

Примечание: Возможна поставка смесей в баллонах изготовителя.

✓ Услуги по методическому и метрологическому обеспечению газоаналитических измерений

По вопросам заключения договоров на поставку смесей и выполнение работ,
а также за дополнительной информацией обращайтесь по адресу:

624051, Свердловская область,
г. Заречный, ул. Мира, 35, АО "ПГС"
Наш телефон: (34377) 7-29-11, факс: (34377) 7-29-44