УДК 543.275.1.08

# СОДЕРЖАНИЕ, ПРИМЕНЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА ЕДИНИЦ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ ГАЗОВ, МОЛЯРНОЙ (ОБЪЁМНОЙ) ДОЛИ ВЛАГИ, ТЕМПЕРАТУРЫ ТОЧКИ РОСЫ/ИНЕЯ ГЭТ 151–2014

**А.А. Анашко, А.Ф. Винге, М.А. Винге, С.А. Морозов**
*г. Иркутск, ул. Бородина, 57,*
*office@niiftri.irk.ru*

*Представлены измерительные установки Государственного первичного эталона единиц относительной влажности, молярной (объёмной) доли влаги и температуры точки росы/инея ГЭТ 151–2014. Приведены метрологические характеристики эталона и результаты международных ключевых сличений CCT-K6.*

*The state primary standard of gas humidity units. The measurement methods and measurement sets of primary national standard of units relative humidity, mole fraction and dew-point temperature of gases are presented. Metrological behaviors of standard and its results of international key comparison CCT-K6 are given.*

*Ключевые слова: первичный эталон, влажность газов, относительная влажность, молярная доля, температура точки росы, метод двух давлений, метод фазового равновесия.*

Влажность атмосферного воздуха, технологических и природных газов является одним из важнейших параметров, определяющих качество исходных и конечных продуктов во многих отраслях промышленности. Развитие науки и появление новых технологий требуют повышения точности измерений влажности газов в широких диапазонах рабочих температур и давлений.

Насчитывается около двух десятков величин, применяемых для количественного описания влажного газа [1]. В практической гигрометрии в основном используются три величины, имеющие различную физическую природу: температура точки росы/инея (ТТР), объёмная доля влаги и относительная влажность. Величины влажности газов взаимосвязаны, однако их взаимный пересчёт осложнён необходимостью учёта неидеальности реальных газов и недостаточной точностью эмпирических соотношений.

Для реализации системы обеспечения единства измерений в области гигрометрии требуется воспроизведение и измерение любой величины влажности газов с наивысшей точностью в соответствии с её определением. Для решения этой задачи необходимо разработать эталонные средства, позволяющие воспроизводить и измерять каждую величину с помощью прямых абсолютных методов.

Работы по обеспечению единства измерений влажности газов в России были начаты в 1974 г. в Восточно-Сибирском филиале ВНИИФТРИ [2]. Концепция решения поставленной задачи состояла в создании единого эталонного комплекса воспроизведения наиболее востребованных единиц влажности газов [3]. В 1986 г. был разработан, исследован и аттестован Государственный первичный эталон единицы относительной влажности газов ГЭТ 151–86. Дальнейшее расширение номенклатуры воспроизводимых величин влажности газов, диапазонов измерений и функциональных возможностей ГЭТ 151–86 происходило поэтапно в процессе его модернизации в периоды 2006–2010 гг. и 2012–2014 гг. [4]. В 2015 г. усовершенствованный эталон был аттестован как Государственный первичный эталон единиц относительной влажности газов, молярной (объёмной) доли влаги, температуры точки росы/инея ГЭТ 151–2014.

В настоящее время ГЭТ 151–2014 воспроизводит относительную влажность газов в диапазоне 5–98 %, молярную (объёмную) долю влаги в диапазоне $0{,}1–7\cdot10^5$ $млн^{-1}$, температуру точки росы/инея в диапазоне –120…+90 °С.

В состав ГЭТ 151–2014 входят:

эталонные генераторы влажного газа в области положительных (от 5 до 90 °С) и отрицательных (от минус 60 до плюс 15 °С) температур термостатирования, реализующие метод двух давлений при воспроизведении единицы относительной влажности газа и метод фазового равновесия при воспроизведении единиц ТТР и молярной (объемной) доли влаги;

эталонный генератор влажного газа, реализующий метод фазового равновесия при температуре термостатирования –120…–10 °С для воспроизведения единиц ТТР и молярной доли влаги в области отрицательных температур;

пульт управления генераторами в области положительных и отрицательных температур термостатирования (ПУ1);

пульт управления генератором в области отрицательных температур термостатирования и генератором, реализующим метод фазового равновесия (ПУ2);

набор контрольных гигрометров (гигрометров-компараторов): КОНГ-Прима-10, Hygrovision-BL, DPM 373 LHX, Кедр, Волна-1М и Байкал-RG.

В конструкции ГЭТ 151–2014 реализована возможность одновременной независимой работы любой пары генераторов, что позволяет производить методом компарирования их взаимные сличения в общем диапазоне воспроизведения.

На рисунке 1(а,б) приведены упрощённые структурно-функциональные схемы управления генераторами с помощью ПУ1, ПУ2.

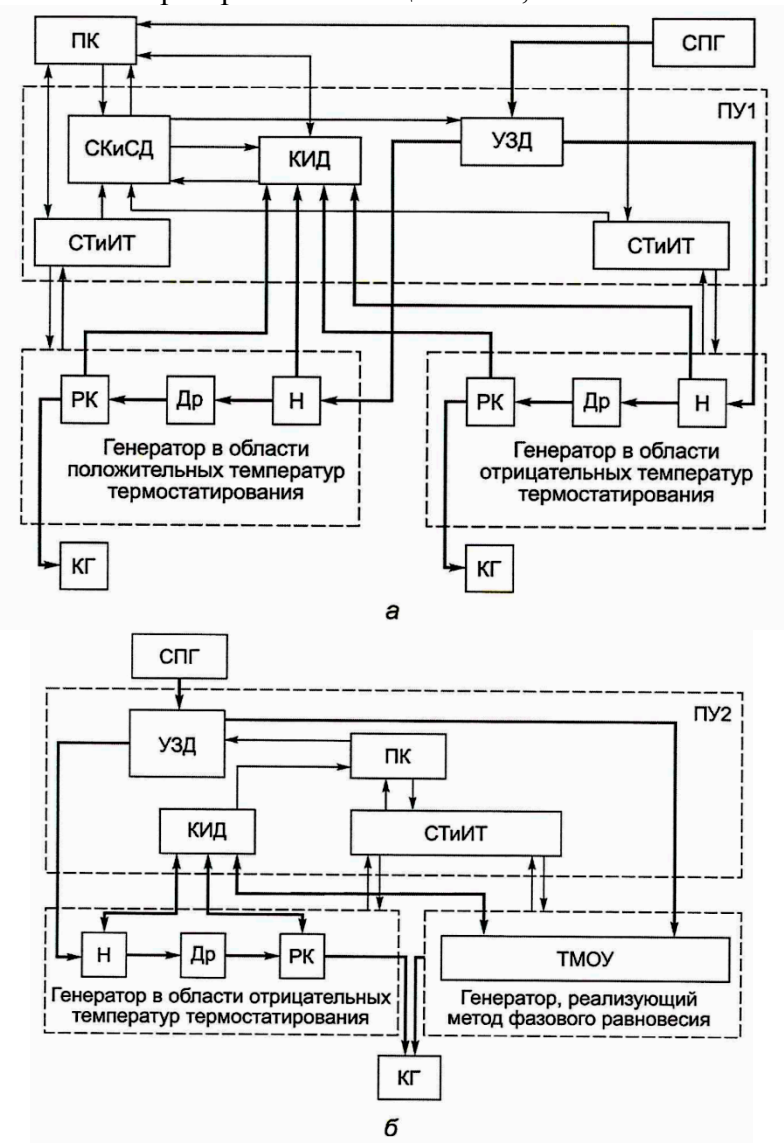


Рис. 1. (а,б) - Схемы управления эталонными генераторами с помощью пультов управления ПУ1 (а) и ПУ2 (б):

СПГ – система подготовки газа; ПУ1, ПУ2 – пульты управления; ПК – персональный компьютер; СКиСД – система коммутации и сбора данных; СТиИТ – система термостатирования и измерения температуры; КИД – комплекс измерения давлений; УЗД – устройство задания давления; Н – насытитель; Др – дроссель; РК – рабочая камера; КГ – внешний контрольный гигрометр; ТМОУ – тепломассообменное устройство; ➡ – газовый тракт; ⟶ – информационно-измерительные и управляющие каналы

В качестве рабочего газа используется газообразный азот [5], поступающий на вход генераторов через систему предварительной подготовки газа СПГ. Работа генераторов контролируется автоматизированной системой управления, сбора и обработки информации. В функции данной системы входит: опрос средств измерений (СИ) эталона; обработка полученной информации и расчёт воспроизводимых единиц величин; задание и поддержание режимов работы эталона; вывод генераторов на установленные значения влажности газа в автоматическом режиме. Алгоритмы работы пультов ПУ1, ПУ2 аналогичны и реализованы в специальной программе Etalon.exe. Персональный компьютер ПК обеспечивает функционирование системы как единого целого и отображает информацию о режиме работы эталона на мониторе в виде тренда и текущего значения величины. Программа позволяет вести протоколирование всех измеренных и рассчитанных значений величин и сохранять результаты по завершении сессии работы эталона в файл в виде таблицы MS Excel. Программа Etalon.exe реализована в среде C++ Builder XE3. Система коммутации и сбора данных СКиСД пульта ПУ1 в составе Agilent 34980A, модулей 40-канального мультиплексора Agilent 34921 и 32-канального релейного коммутатора Agilent 34937 обеспечивает работу комплекса измерения давлений КИД, измерение и коммутацию сигналов измерительных преобразователей давления, измерение температуры насыщения, управление электрическими пневмоклапанами подачи газа в пневмосистему эталона, переключение пределов измерений приборов.

Системой термостабилизации генераторов управляет микропроцессорный контроллер со специально разработанным программным обеспечением, позволяющим обеспечить точность поддержания температуры в термостате на уровне ±0,003 °С.

Для управления системой электропневмоклапанов и дополнительными системами термостабилизации в ПУ2 использован дополнительный микропроцессорный контроллер. Данные о давлении и температуре со СИ поступают непосредственно в ПК.

В конструктивном исполнении генераторы влажного газа в области положительных и отрицательных температур термостатирования аналогичны и представляют двухкамерные жидкостные термостаты типа ТП-6, элементы системы термостатирования которых размещены в теплообменнике подготовительного объёма, а датчик термометра с элементами газового тракта – в рабочем объёме термостата.

От системы подготовки газа СПГ через устройство задания давления УЗД на вход генератора (в насытитель Н) подаётся стабилизированный по давлению рабочий газ (см. рисунок б). Давление насыщенного газа понижается с помощью игольчатого изотермического дросселя ДР, и влаж-

ный газ попадает в рабочую камеру РК или на внешний контрольный гигрометр КГ. Объёмный расход газа контролируется с помощью расходомеров. Насытитель (сатуратор), дроссель и рабочая камера расположены в рабочем объёме термостата, температура которого задаётся и поддерживается системами термостатирования и измерения температуры СТиИТ. Система насыщения генератора влажного газа в области положительных температур термостатирования выполнена двухступенчатой для обеспечения полноты насыщения рабочего газа влагой. В системе используется два предварительных и один основной насытители барботажного типа. Такое техническое решение позволяет увеличить время тепломассообменного процесса и компенсирует снижение температуры из-за эффекта насыщения. Теплоноситель нагревается электронагревателями типа ТЭН, для охлаждения используется проточная вода и фреоновый холодильный агрегат.

Особенностью функционирования генератора влажного газа в области отрицательных температур термостатирования является подача на его вход предварительно осушенного рабочего газа, что позволяет предотвратить конденсацию влаги и перемерзание элементов пневмосистемы. Конструкция насытителя данного генератора секционная, тарельчатого типа. Такое исполнение насытителя увеличивает теплопередачу, обеспечивает эффективный теплообмен и компенсацию снижения температуры газа при насыщении. Рабочей термостатирующей жидкостью является спирт. Теплоноситель охлаждается жидким азотом. Температура регулируется скоростью подачи жидкого азота из сосуда Дьюара с помощью устройства подачи хладагента типа УПХ-81.

Генератор, реализующий метод фазового равновесия, представляет двухконтурный газовый термостат с размещёнными в первом контуре тепломассообменным устройством ТМОУ (см. рисунок б) и датчиком температуры, а во втором – устройством снижения температуры входного газа до рабочей. Тепломассообменное устройство – сепаратор и сатуратор влажного газа, объединённые в одну конструкцию. В сепараторе происходит конденсация влаги из рабочего газа, и наоборот, в сатураторе – насыщение газа влагой. После прохождения газом тепломассообменного устройства ТТР соответствует термодинамической температуре льда (инея), покрывающего внутреннюю поверхность сепаратора и сатуратора. Одновременное применение сепаратора и сатуратора позволяет уменьшить вероятность недоконденсации или недонасыщения рабочего газа и компенсировать связанные с этими процессами погрешности задания ТТР.

В процессе работы с ПУ2 на вход генератора, реализующего метод фазового равновесия, подается предварительно увлажнённый в системе подготовки рабочий газ с ТТР выше предполагаемой к воспроизведению на

5–10 °С. Предварительная подготовка рабочего газа позволяет обеспечить оптимальный процесс работы тепломассообменного устройства. Установка и стабилизация температуры осуществляется регулируемой подачей паров жидкого азота из сосуда Дьюара с помощью устройства подачи хладагента типа УПХ-81. За ТТР принимается температура газа на выходе тепломассообменного устройства, измеряемая термометром ПТСВ-2-1. Технические решения ГЭТ 151–2014 и методы воспроизведения единиц влажности обеспечили метрологические характеристики эталона, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Метрологические характеристики ГЭТ 151–2014

| Характеристика воспроизводимой величины | Воспроизводимая величина | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Относительная влажность, % | Молярная (объёмная) доля | Температура точки росы/инея, °С | |
| Диапазон значений величин | 5…98 | $0{,}1–7\cdot10^5$ млн$^{-1}$ | –120… –60 | –60… +90 |
| Среднее квадратическое отклонение (СКО) результата при 15 независимых наблюдениях | 0,05 | 0,3 | 0,05 | 0,05 |
| Неисключённая систематическая погрешность (НСП) при доверительной вероятности P=0,95 | 0,1–0,2 | 0,13–1,4 | <0,12 | 0,04–0,08 |
| Стандартная неопределённость<br>по типу А<br>по типу В | <br>0,05<br>0,04–0,08 | <br>0,3<br>0,05–0,6 | <br>0,05<br>0,02–0,05 | <br>0,05<br>0,02–0,05 |
| Суммарная стандартная неопределённость | 0,06–0,1 | 0,3–0,65 | 0,05–0,06 | 0,05–0,06 |
| Расширенная неопределённость при коэффициенте охвата k=2 | 0,13–0,2 | 0,7–1,3 | 0,11–0,12 | 0,11–0,12 |

Восточно-Сибирский филиал ВНИИФТРИ принял участие в международных сличениях национальных эталонов влажности CCT-K6 «Ключевые сличения эталонов влажности по температуре точки росы/инея от –50 °С до +20 °С». В сличениях участвовали национальные метрологические институты десяти стран, представляющие Региональные метрологические организации SIM, APMP, EUROMET и COOMET: Национальная физическая лаборатория (NPL), Великобритания; Национальный метрологический институт Японии (NMIJ), Япония; Центр

метрологии и аккредитации (MIKES), Финляндия; Национальный институт аэрокосмической техники (CEM/INTA), Испания; Институт метрологии имени Дж. Колонетти (IMGC/INRIM), Италия; Национальный институт стандартов и технологии (NIST), США; Национальный метрологический центр (SPRING/NMS A-STAR), Сингапур; Национальный исследовательский центр сертифицированных эталонов (NRCCRM/NIM), Китай; Нидерландский национальный институт метрологии (VSL), Нидерланды; Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений (VNIIFTRI), Россия.

Работы по проведению международных ключевых сличений CCT-K6 были завершены в 2015 г. Итоговый отчёт по результатам сличений CCT-K6 опубликован на сайте www.bipm.org [6].

В табл. 2 представлены обобщённые результаты сличений CCT-K6 ($D_i$ – разность результата измерения точки росы участника и опорного значения ключевого сличения; $U_i$ – расширенная (k=2) стандартная неопределённость измерения разности между результатами участников сличения и опорным значением ключевого сличения. Опорное значение ключевого сличения для каждой точки росы рассчитывали как средневзвешенное значение всех результатов измерений.

Таблица 2

Обобщённые результаты сличения CCT-K6

| Участники | –50 °C | | –30 °C | | –10 °C | | 1 °C | | 20 °C | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $D_i$ | $U_i$ | $D_i$ | $U_i$ | $D_i$ | $U_i$ | $D_i$ | $U_i$ | $D_i$ | $U_i$ |
| NPL | 0,014 | 0,028 | 0,034 | 0,064 | 0,007 | 0,050 | 0,045 | 0,071 | –0,014 | 0,049 |
| NMIJ | –0,023 | 0,100 | –0,050 | 0,057 | –0,015 | 0,062 | 0,002 | 0,070 | 0,000 | 0,062 |
| VSL | –0,153 | 0,134 | 0,015 | 0,105 | 0,069 | 0,047 | –0,056 | 0,125 | –0,005 | 0,057 |
| MIKES | 0,037 | 0,043 | 0,016 | 0,046 | 0,031 | 0,046 | 0,017 | 0,061 | –0,006 | 0,051 |
| INTA | –0,012 | 0,034 | –0,003 | 0,041 | 0,013 | 0,044 | 0,022 | 0,059 | 0,016 | 0,048 |
| INRIM | 0,000 | 0,037 | 0,027 | 0,040 | 0,039 | 0,045 | 0,010 | 0,058 | 0,015 | 0,047 |
| NIST | –0,128 | 0,030 | –0,072 | 0,038 | –0,039 | 0,043 | –0,011 | 0,060 | –0,006 | 0,050 |
| NMC, A-STAR | –0,046 | 0,067 | –0,028 | 0,062 | –0,028 | 0,058 | –0,029 | 0,083 | –0,028 | 0,082 |
| NIM | –0,060 | 0,119 | –0,055 | 0,094 | –0,091 | 0,099 | –0,071 | 0,086 | –0,097 | 0,073 |
| VNIIFTRI | –0,011 | 0,032 | –0,013 | 0,038 | –0,031 | 0,041 | –0,026 | 0,058 | –0,003 | 0,046 |

Согласно результатам сличений CCT-K6, значения, полученные ВНИИФТРИ, не отличаются от опорных значений ключевых сличений более чем на неопределенность ГЭТ 151–2014 и подтверждают соответствие заявленных характеристик эталона уровню национальных эталонов ведущих зарубежных стран.

В 2017 г. Восточно-Сибирский филиал ВНИИФТРИ принял участие в международных сличениях национальных эталонов влажности CCT-K8

«Сличения реализаций локальных шкал температуры точки росы влажного газа». Список участников сличений приведен в таблице 3.

Таблица 3

Список участников сличений ССТ-К8

| Наименование лаборатории участника | Страна | Примечание |
|---|---|---|
| E+E Elektronik (BEV/E+E) | Австрия | |
| Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) | Испания | Пилот |
| Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica (INRiM) | Италия | |
| Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS) | Южная Корея | |
| National Institute for Standards and Technology (NIST) | США | Со-пилот |
| National Metrology Centre (NMC-A*STAR) | Сингапур | |
| National Metrology Institute of Japan (NMIJ), AIST | Япония | |
| National Physical Laboratory (NPL) | Великобритания | |
| Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) | Германия | |
| VNIIFTRI East Siberian Branch (VNIIFTRI) | Россия | |

В текущем году с 1 по 15 октября была выполнена экспериментальная часть сличений. Сличения ГЭТ 151-2014 с транспортируемым гигрометром-компаратором проводились на эталонном генераторе, работающем в области положительных температур термостатирования, методом непосредственных измерений. Диапазон измерений температуры точки росы составил от плюс 30 до плюс 90 °С. Для предотвращения конденсации влаги на внешних участках газопровода применялась система обогрева газовых трактов. Эталонный генератор воспроизводил температуру точки росы в режиме квазифазового равновесия. После обработки и оформления результатов измерений, отчет об измерениях будет направлен в лабораторию-пилот.

Применение ГЭТ 151–2014 в России обеспечивает единство измерений основных величин влажности газов на современном уровне точности. По заявкам сторонних организаций осуществляется передача единиц влажности газов вторичным и рабочим эталонам, в том числе на месте содержания и применения этих эталонов. Количество поверок (калибровок) неуклонно растет. За 2015 г. осуществлено 36 передач единиц влажности газов; за

2016 г. – 99; за неполный 2017 г. – 142. Существенное увеличение числа передач единиц влажности газов от ГЭТ 151–2014 в соответствии с государственной поверочной схемой [7] свидетельствует о возрастании востребованности данного эталона.

Анализ запросов отечественной промышленности и оценка метрологических характеристик перспективных СИ определяют основные задачи повышения достоверности обеспечения единства измерений в области гигрометрии на современном этапе:

разработка новых методов метрологического обеспечение СИ ТТР и конденсации углеводородных газов при высоких давлениях;

разработка государственной поверочной схемы для СИ температуры конденсации углеводородов;

обеспечение передачи единиц ТТР и температуры конденсации углеводородов с учётом реальных условий эксплуатации СИ.

В 2017 г. в Восточно-Сибирском филиале ВНИИФТРИ начаты работы по очередному совершенствованию ГЭТ 151 с целью создания высшего звена государственной поверочной схемы для средств измерений температуры конденсации углеводородных газов. Обоснованием целесообразности проведения данного мероприятия является отсутствие в Российской Федерации государственной поверочной схемы для средств измерений температуры конденсации углеводородных газов. Существует несколько локальных поверочных схем:

- поверочная схема с применением методики, основанной на использовании табличных данных зависимости температуры конденсации пропана от его давления (средства измерений, поверенные по этой методике, не подтверждают свои характеристики при работе на реальных природных газах);
- поверочные схемы, верхним звеном которых являются динамические генераторы, дислоцированные на предприятиях.

Парк средств измерений температуры конденсации углеводородных газов в РФ представлен, в основном, импортной продукцией (GE, Ametek, Michell Instruments и др.). Сравнительные испытания большого числа представленных типов средств измерений показали значительное (вплоть до 15 °С) взаимные расхождения. Разработка государственной поверочной схемы для температуры конденсации углеводородных газов позволит упорядочить рынок средств измерений температуры конденсации углеводородных газов в РФ. Наработки, полученные в результате совершенствования ГЭТ 151, позволят разработать и освоить выпуск вторичных и рабочих эталонов для нужд региональных и ведомственных метрологических служб, что даст значительный экономический эффект,

т.к. серийно выпускаемых аналогов такой продукции ни в РФ, ни за рубежом нет. Данное направление работ обсуждено и поддержано на заедании ТК 1.10 «Термометрия и теплофизика» КООМЕТ, проходившее 07 – 08 сентября 2016 в г. Бишкек, Кыргызская республика, а также отражено в решении XVII Всероссийской НТК «Метрологическое обеспечение учета энергетических ресурсов», проходившей 21.07.2015г. в г. Сочи. Выполнение этих работ обеспечит единство измерений в этой области в соответствии с международными требованиями и позволит решить актуальные задачи метрологического обеспечения средств измерений температуры точки росы и температуры конденсации углеводородных газов в диапазоне давлений до 30 МПа. Будет создана экспериментальная база для исследования физических свойств технических и природных газов с целью получения государственных справочных данных в широком диапазоне давлений и температур.

Ожидаемые метрологические характеристики ГЭТ 151 в результате выполнения намеченных работ по совершенствованию:

- рабочий газ: чистые азот, углеводородные газы;
- диапазон значений относительной влажности газа, в котором воспроизводится единица – от 5 до 98 % с СКО не более 0,05 % и НСП от 0,1 до 0,2 %;
- диапазон значений молярной (объемной) доли влаги, в котором воспроизводится единица – от 0,1 до $7 \cdot 10^5$ $млн^{-1}$ с СКО не более 0,3 % и НСП от 0,13 до 1,4 %;
- диапазон значений температуры точки росы/инея, в котором воспроизводится единица – от минус 120 до плюс 90 °С с СКО не более 0,05 °С и НСП от 0,04 до 0,12 °С;
- диапазон значений температуры конденсации углеводородных газов от минус 60 до плюс 30 °С с СКО не более 0,05 °С и НСП от 0,05 до 0,25 °С;
- диапазон давлений рабочего газа до 30 МПа;
- диапазон температуры рабочего газа от минус 60 до плюс 60 °С.

**Литература**

1. РМГ 75–2014. ГСИ. Измерения влажности веществ. Термины и определения. Рекомендации по межгосударственной стандартизации.
2. Дубовиков Н.И., Соков И.А., Подмурная О.А. О построении единой поверочной схемы в гигрометрии // Измерительная техника, 1986, № 3, с. 33–36.

3. Дубовиков Н.И., Соков И.А., Подмурная О.А. О метрологических возможностях генератора влажного газа на методе двух давлений // Измерительная техника, 1985, № 7, с. 55–56.
4. Dubovikov N. I., Podmurnaya O. A., Skryabikov N. P., Sokov I. A., Vinge A.F. The Russian national standard of gases humidity and traceability system of humidity measurements / TEMPMEKO&ISHM 2010 – Proc. Abstracts. 2010.
5. ГОСТ 9293–74. Азот газообразный и жидкий. Технические условия.
Final report to the CCT on key comparison CCT-K6 – Comparison of local realisations of dew-point temperature scales in the range -50 °C to +20 °C // NPL REPORT ENG 57. 2015. p. 1–123. [Электрон. версия]. www.bipm.org (дата обращения: 02.06.2016)
6. ГОСТ 8.547–2009. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений влажности газов.