

01

Аттестация поверочных газовых смесей с использованием современной спектроскопии: подход и применение

© Л.А. Конопелько^{1,2}, В.В. Белобородов^{1,2}, Д.В. Румянцев¹, Д.Н. Селюков³

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И. Менделеева, 190005 Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

³ „МОНИТОРИНГ“, 196247 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: fhi@b10.vniim.ru

Поступила в редакцию 15.12.2017 г.

Исследована возможность использования доступных спектроскопических баз данных для высокоточных измерений спектральных параметров газов. Предложен новый подход к измерению концентраций газовых компонентов (HCl, CO, NO, SO₂) в газовых смесях с использованием спектроскопических баз данных HITRAN или GEISA. Разработан метод аттестации поверочных газовых смесей методом ИК фурье-спектроскопии для переноса единиц молярной доли на рабочие эталоны с целью уменьшения необходимого количества эталонов сравнения и повышения точности измерений.

DOI: 10.21883/OS.2018.05.45937.289-17

Введение

Доступные спектроскопические базы данных и каталоги спектральных параметров газов собирались без участия метрологического сообщества. Это является причиной, почему современные спектральные оптические методы не реализованы в газовом анализе в полном объеме. Тем не менее, существует возможность использования доступных спектроскопических баз данных для высокоточных измерений. В настоящей работе представлен наш подход к измерению концентраций газовых компонентов (HCl, CO, NO, SO₂) в газовых смесях с использованием спектроскопических баз данных HITRAN или GEISA. Метрологическая прослеживаемость обычно реализуется путем сравнения газовых смесей высокой точности (эталонных сравнения, ЭС), изготовленных в национальном первичном эталоне молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах ГЭТ 154-2016, и рабочих эталонов (в том числе газовых смесей). Количество требуемых ежегодно ЭС составляет около 1000 газовых смесей в баллонах, что является серьезным бременем для ГЭТ 154-2016.

Новый метод аттестации поверочных газовых смесей (ПГС) при помощи ИК фурье-спектроскопии, представленный в настоящей работе, не требует газовых смесей самой высокой точности — ЭС, так как он основан на спектроскопических параметрах газов. Однако использование имеющихся спектроскопических баз данных (БД) для метрологических приложений затруднено ввиду отсутствия бюджета неопределенности для спектроскопических параметров газов и несоблюдения других метрологических требований [1–3].

Современные спектральные приборы с использованием специальных компьютерных программ потенциально могут измерять концентрацию с высокой степенью точности, в частности на основе точных параметров газов спектроскопических БД. Тем не менее, отставание развития спектроскопических БД и спектральных методов от измерительных возможностей современных приборов приводит к потере точности и к усложненным методам анализа.

Измерение концентрации веществ, как правило, основано на сравнении измеренного спектра с эталонным спектром. В этой работе исследован метод получения эталонного спектра, который основан на вычислении спектра с использованием известных спектроскопических параметров молекул и спектральных характеристик аппаратуры. Среди доступных БД, используемых для численного моделирования спектров [4–10], в настоящее время наиболее широко используемыми являются HITRAN [7] и GEISA [8]. Существуют также каталоги сечений поглощения большого количества веществ, например, спектральный атлас Химического института Макса Планка в Майнце (MPI-Mainz-UV-VIS) [9] и количественная инфракрасная БД Национального института стандартов и технологий США (NIST) [10].

Вышеуказанные спектроскопические БД и каталоги, за исключением [10], не являются метрологически обеспеченными. БД NIST в настоящее время состоит только из набора 21-го спектра поглощения летучих органических соединений. Эти спектры были измерены с использованием газовых смесей, приготовленных и аттестованных в NIST.

Отсутствие метрологического обеспечения спектроскопических БД является причиной того, почему со-

временные спектральные оптические методы не были в полной мере реализованы в газовом анализе.

Для измерения концентрации газа с использованием расчетного спектра необходимо соблюдение следующих требований.

1. Точное знание параметров спектральных линий.
2. Точное знание аппаратной функции и других технических данных ИК фурье-спектрометра.

Расчетные спектры могут отличаться от измеренных спектров, принятых для той же концентрации газа, из-за неточности параметров спектральных линий, представленных в спектроскопических БД. Например, вычисленное изменение сигнала корреляционного газоанализатора типа „газовый фильтр“ (ГФ) [11] составляет около 1.3% [2] при изменении на 5% интенсивности линии поглощения монооксида углерода 2171 cm^{-1} со спектральным разрешением 10 cm^{-1} .

Имеются работы, посвященные сравнению БД HITRAN и GEISA [8,12]. Например, авторы [8] представляют сравнение значений интенсивности линий H_2O в спектральном диапазоне $(1400\text{--}2100)\text{ cm}^{-1}$, приведенных в БД HITRAN и GEISA. Как следует из этого сравнения, разница интенсивности отдельных спектральных полос может достигать $\pm 10\%$. Типичные неопределенности моделирования ИК спектров при использовании различных спектроскопических БД HITRAN-2008, GEISA-2011 и HITRAN-2012 оцениваются в [13]. Показано, что новейшие БД GEISA-2011 и HITRAN-2012 не устраняют несоответствия между экспериментальными и численными спектрами, найденными ранее, когда была использована в расчетах БД HITRAN-2008.

Обе БД — HITRAN и GEISA — имеют параметры, характеризующие точность (GEISA имеет больше таких параметров). По сути, эти БД являются сборниками спектроскопических параметров газов, полученных от различных групп исследователей. Эти группы не используют одни и те же сертифицированные и одобренные методы измерений, те же самые газовые смеси и аналогичное оборудование, как это принято в метрологическом сообществе. Группы исследователей приписывают измерения некоторую точность независимо друг от друга.

Таким образом, для повышения точности спектроскопических БД необходимо введение методологии рутинных сличений, которая практикуется в национальных метрологических институтах разных стран и проводится под эгидой международного бюро мер и весов (МБМВ) [14–16]. Следует понимать, что создание признанной спектроскопической БД требует огромных усилий и времени с участием многих международных команд. Тем не менее, имеющиеся спектроскопические БД могут быть использованы для получения метрологически обеспеченных результатов измерений, как показано в настоящей работе. В этой работе мы проводим расчет поправочных коэффициентов K для ограниченного числа газовых компонентов с использованием БД HITRAN

только потому, что мы начали использовать ее раньше, и не потому, что БД HITRAN более точна, чем БД GEISA.

В настоящей работе мы представляем метод корректировки содержания целевых компонентов (HCl , CO , NO , SO_2) в газовых смесях, полученных с помощью спектроскопической БД HITRAN или GEISA. Таким образом, мы достигаем практических задач в передаче единиц от ГЭТ 154-2016 [17,18] к рабочим эталонам.

Для реализации этого метода мы разработали программное обеспечение, которое обеспечивает вычисление спектра монохроматического коэффициента пропускания с помощью параметров линий в БД HITRAN, свертку вычисленного монохроматического коэффициента пропускания спектра с аппаратной функцией прибора, и рассчитали содержание анализируемого компонента в газовой смеси с использованием вычисленного и измеренного спектров пропускания анализируемого компонента по методу наименьших квадратов.

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И.Менделеева (ВНИИМ) принимал участие в международных ключевых сличениях CCQM-P110-B2 [19], проведенных под эгидой МБМВ, в частности, для решения вопросов, связанных с измерениями концентрации газа с использованием вычисленного спектра. В дальнейшем были разработаны методы и процедуры измерения для передачи единиц измерений от ГЭТ 154-2016 к рабочим эталонам. Научные основы и методы практической реализации обсуждаются в настоящей работе.

Методология. Научные основы передачи молярной доли от национального первичного эталона молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах (GET 154-2011) к рабочим эталонам с помощью ИК фурье-спектроскопии

Метрологическая прослеживаемость обычно реализуется путем сравнения газовых смесей высокой точности (эталонных сравнения, ЭС), изготовленных в ГЭТ 154-2016, и рабочих эталонов. Количество требуемых ежегодно ЭС составляет около 1000 газовых смесей в баллонах, что является серьезным бременем для ГЭТ 154-2016.

Первая цель этой работы заключалась в разработке метода измерения для минимизации количества ЭС. Вторая цель этой работы заключалась в повышении точности переноса молярной доли от ГЭТ 154-2016 к рабочим эталонам. Эти цели достигнуты путем разработки методики измерений. ИК фурье-спектрометры (FTIR) были использованы в качестве измерительных приборов.

Имеется несколько возможных алгоритмов аттестации газовых смесей.

Во-первых, это измерение концентрации анализируемого вещества в анализируемой газовой смеси путем градуировки с использованием эталонной газовой смеси при условии близости концентраций эталона и анализируемой газовой смеси, а также температуры и давления. Преимуществом этого метода является его независимость от условий измерения и аппаратной функции прибора. Недостатком этого метода является необходимость использования очень большого количества эталонных смесей.

Во-вторых, это измерение концентрации анализируемого вещества путем сравнения экспериментального спектра анализируемой газовой смеси с эталонным спектром в базе данных, соответствующим эталонной газовой смеси. Эталонный спектр представляет собой спектр известной концентрации одного газа. Например, большой список эталонных спектров представлен на сайте Gasmeter [20]. В ходе реализации этого метода используются эталонные газовые смеси, спектр пропускания которых регистрируется один раз при определенных условиях. Только БД эталонных спектров газовых смесей или коэффициентов поглощения (k_i) используется в этом случае. Преимуществом метода является меньшее потребление стандартных газовых смесей и более быстрый анализ.

К недостаткам этого метода следует отнести:

- ограниченное использование для расчета молярной доли анализируемого вещества в газовой смеси в узком диапазоне значений, в котором был определен коэффициент поглощения (k_i) или был получен спектр;

- отсутствие учета влияния на коэффициент поглощения условий измерения: температуры и атмосферного давления;

- невозможность учесть изменение аппаратной функции прибора в процессе эксплуатации.

Для того чтобы разработать оптимальный алгоритм для определения содержания целевых компонентов, были проведены исследования методом расчета на основе спектроскопических БД.

Для определения параметров аппаратной функции прибора ИК фурье-спектрометра и контроля изменения аппаратной функции прибора должна периодически использоваться высокостабильная смесь тестового газа. Линии поглощения такого газа не должны перекрываться. СО в азоте в запечатанной оптической кювете хорошо подходит для этих целей. Для дальнейшего правильного расчета синтетического спектра поглощения с использованием параметров линий БД HITRAN важно знать условия измерения, т.е. давление P , температуру T , а также длину тестовой оптической кюветы L . Производится вычисление синтетического спектра поглощения оптической кюветы с СО и подгонка наиболее приближенной модели аппаратной функции ИК фурье-спектрометра с использованием БД HITRAN.

В ходе реализации данного метода однократно используются первичные эталонные газовые смеси (ПЭГС) для получения поправочных коэффициентов. Для данных

газовых смесей получают однократно спектры пропускания для известных условий (P , T , L) и используют их при расчете поправочных коэффициентов с использованием БД HITRAN. Далее создается БД поправочных коэффициентов для диапазона номинальных концентраций используемых ПЭГС.

То есть алгоритм можно представить следующим образом:

(1) Экспериментальный спектр ПЭГС измеряется на конкретном ИК фурье-спектрометре с известной аппаратной функцией при известных условиях (P , T , L) и известной концентрации ПЭГС (C_{pegm}), записанной в паспорте ПЭГС.

(2) В то же время вычисление спектра выполняется с использованием параметров линии спектроскопической БД HITRAN для тех же самых условий измерения и той же концентрации ПЭГС (C_{pegm}), которая используется для получения экспериментального спектра. Известные выражения расчета спектра пропускания с использованием лоренцева контура линии (выражения (11)–(17)), используемые в алгоритме, представлены в Приложении.

Концентрация газа в расчетном спектре C_{calc} (как будто не зная, какая концентрация C_{pegm} была введена в вычисления в качестве исходной) определяется с использованием экспериментального спектра ПЭГС в качестве эталонного спектра при помощи метода наименьших квадратов.

Расчет содержания исследуемого компонента осуществляют в соответствии с выражением:

$$C_{\text{calc}} = mC_{\text{pegm}}, \quad (1)$$

где коэффициент m определяется путем решения системы линейных уравнений

$$\{D_{\text{meas}}(v_i) = mD_{\text{calc}}(v_i)\} \quad (2)$$

методом наименьших квадратов; $D_{\text{meas}}(v_i)$ — измеренная оптическая плотность спектра исследуемого компонента; $D_{\text{calc}}(v_i)$ — оптическая плотность расчетного спектра; v_i — волновое число.

Если относительное стандартное отклонение результата вычисления C_{calc} от заданного значения C_{pegm} превышает 0.5%, указанное значение принимается равным результату вычисления $C_{\text{calc}} = C_{\text{pegm}}$ и производится перерасчет. Это сделано, чтобы избежать нелинейности. Наиболее подходящая аппаратная функция прибора подгоняется с использованием коэффициента m (выражение (3)).

Аппаратная функция прибора для ИК фурье-спектрометра, используемого для измерения, может быть выражена в виде аналитических функций, таких как функция Гаусса, функция $\text{sinc}(x)$, соответствующая прямоугольной аподизации, или функция $\text{sinc}^2(x)$, соответствующая треугольной аподизации, или она может быть выражена в табличной форме.

Для определенного прибора выбирается наиболее подходящая функция и производится уточнение ее парамет-

ров — растяжение/сжатие по оси X (изменение полуширины) и асимметрии (растяжения/сжатия положительной части при пропорциональном сжатии/растяжении отрицательной части).

Численный алгоритм уточнения параметров аппаратной функции основан на поиске таких значений параметров, при которых при расчете содержания определяемого компонента в соответствии с описанным выше алгоритмом сумма квадратов, рассчитанная по формуле

$$S = \sum_i (D_{\text{meas}}(v_i) - mD_{\text{calc}}(v_i))^2, \quad (3)$$

будет минимальной. Поиск минимума производится путем подбора двух параметров методом покоординатного спуска.

В качестве анализируемой смеси при поиске параметров аппаратной функции берется эталонная смесь CO в азоте. Стабильность параметров аппаратной функции производится путем контроля молярной доли в эталонной смеси, по которой определялась аппаратная функция.

Относительное отклонение δ_{contr} молярной доли, полученное при контрольном измерении χ_{contr} , должно отличаться от значения, полученного сразу после определения параметров аппаратной функции χ_{init} , не более чем на 0.3%:

$$\delta_{\text{contr}} = \frac{\chi_{\text{contr}} - \chi_{\text{init}}}{\chi_{\text{init}}} \cdot 100\% \leq 0.3\%. \quad (4)$$

Если δ_{contr} не превышает 0.5%, то производится повторное определение параметров аппаратной функции ИК фурье-спектрометра. При превышении δ_{contr} значения 0.5% проводится диагностика неисправности ИК фурье-спектрометра. Критерии 0.3% и 0.5% выбраны с учетом достигнутой очень высокой стабильности во времени CO в запаянной кювете.

Результатом вычисления по методу наименьших квадратов является C_{calc} , т.е. полученная молярная доля исследуемого компонента j в газовой смеси по описанной выше методике.

Из-за несоответствия вычисленного спектра с использованием параметров линий БД HITRAN или БД GEISA и экспериментального спектра ПЭГС мы получаем значение концентрации C_{calc} , отличное от C_{pegm} , т.е. отличное от молярной доли исследуемого компонента j в газовой смеси, записанной в паспорте ПЭГС. Таким образом, при введении коррекции могут быть использованы только расчетные спектры. Поправочные коэффициенты для исследуемого компонента j рассчитываются следующим образом:

$$K_j = \frac{C_{\text{pegm}_j}^{\text{meas}}}{C_{\text{pegm}_j}^{\text{passp}}}, \quad (5)$$

где $C_{\text{pegm}_j}^{\text{meas}}$ и $C_{\text{pegm}_j}^{\text{passp}}$ — молярные доли ПЭГС j в газовой смеси (%), соответственно измеренная при помощи описанного алгоритма и записанная в паспорте ПЭГС.

Таким образом собирается база данных поправочных коэффициентов K для некоторого диапазона молярной доли анализируемого вещества в газовых смесях.

В результате, измеряя спектр исследуемой газовой смеси, концентрацию анализируемого вещества можно получить без использования ПЭГС, но только с использованием спектроскопических БД HITRAN или GEISA.

Например, молярная доля и массовая концентрация компонентов в газовых средах передается (в настоящее время для HCl , CO , NO , SO_2) в ГЭТ 154-2016 от ПЭГС к эталонам сравнения не путем сравнения, но с использованием спектроскопии и спектроскопических БД. Та же самая процедура вводится на местах (в российских городах) для переноса единиц концентрации от эталонов сравнения к рабочим эталонам.

Разработанное Программное обеспечение (ПО) „SpectraLab 2.0“, предназначенное для расчета содержания целевых компонентов (HCl , CO , NO , SO_2) в двухкомпонентных газовых смесях на основе спектров, полученных с использованием типового ПО ИК фурье-спектрометров, прошло метрологическую аттестацию во ВНИИМ.

В ходе метрологической аттестации, проведенной в соответствии с ГОСТ Р 8.654-2009 [21], методиками [22–24], стандартом системы менеджмента качества ВНИИМ [25], было подтверждено, что ПО „SpectraLab 2.0“ соответствует предъявляемым к нему требованиям:

- требования к документации ПО;
- требования к идентификации ПО;
- требования к корректности алгоритмов и программ;
- требования к защите программного обеспечения;
- требования к поддержке аппаратных возможностей.

Предоставленная на проверку техническая документация ПО „SpectraLab“ удовлетворяет общим требованиям к документации программного обеспечения по ГОСТ Р 8.654.

В качестве входных данных для расчета использовались:

- условия измерений: температура (T), атмосферное давление (P), оптическая длина кюветы (L), аппаратная функция;
- спектры поглощения анализируемых ПЭГС, представленных в табл. 1.

Мы использовали конкретные ПЭГС с конкретными метеорологическими параметрами, которые были подтверждены в процессе ключевых сличений национальных метрологических институтов (НМИ) и включены в базу данных МБМВ [26].

На основе спектров поглощения ПЭГС, полученных в соответствии с требованиями методики измерений [27], проверялась правильность расчета в соответствии с [25]. Относительное отклонение значения молярной доли определяемого компонента $d(X)$, рассчитанного по методике измерений [27], для исследуемых ПЭГС № 1 и № 2 не превышает норматива, приведенного в табл. 2.

Таблица 1. ПЭГС, используемые для получения эталонных спектров

№ п/п	Тип эталона	Определяемый и фоновый компоненты	Молярная доля компонента X , %	Доверительная абсолютная погрешность $\pm\Delta$, % (при $P = 0.99$)	Относительная погрешность $\pm\delta$, %
1	Хд 2.706.141-ЭТ8	CO + N ₂	0.4430	0.0013	0.3
2	Хд 2.706.136-ЭТ20	CO + N ₂	4.870	0.007	0.14

Таблица 2. Относительное отклонение значения молярной доли определяемого компонента

№ ПЭГС по таблице 4.1	Определяемый и фоновый компоненты	Молярная доля компонента X , %	$d(X)$	Норматив $d(X)$
1	CO + N ₂	0.4441	0.24	0.5
2	CO + N ₂	4.876	0.12	0.5

Кроме того, мы исследовали точность шкалы волновых чисел ИК фурье-спектрометра FSM 1201 [28] с использованием пленки из полистирола для получения спектра. Точность шкалы волновых чисел составляет 0.07 cm^{-1} , что соответствует требованиям программы испытаний.

Результаты

Мы разработали методику измерения молярной доли компонентов (HCl, CO, NO, SO₂) в двухкомпонентных газовых смесях в баллонах под давлением с помощью ИК фурье-спектроскопии. Эта процедура используется для передачи единиц от ГЭТ 154-2016 к рабочим эталонам.

Смесь газа из баллона под давлением нагнетается в газовую кювету, установленную в ИК фурье-спектрометре, для регистрации спектра пропускания в спектральном диапазоне $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. С помощью ПО „SpectraLab 2.0“ полученный спектр пропускания сравнивается с расчетными спектрами пропускания, полученными на основе спектроскопической БД HITRAN или GEISA в заданных условиях измерения (значение молярной доли исследуемого компонента, атмосферное давление, температура, длина оптического пути кюветы и аппаратная функция) и рассчитывается молярная доля исследуемого компонента. Полученное значение корректируется с использованием поправочного коэффициента K , принимая во внимание систематическое смещение результатов измерения.

Расчет поправочного коэффициента K для каждого компонента проводили в 2–6 точках диапазона измерения инфракрасного ИК фурье-спектрометра FSM 1201. Очевидно, что поправочные коэффициенты будут иметь другие значения для других условий измерения, для другой молярной доли исследуемого компонента, а также для использования другой спектроскопической БД. Значения поправочных коэффициентов при использовании БД HITRAN приведены в табл. 3. Показано, что в нашем случае требуемая коррекция измеренной молярной доли

Таблица 3. Значения поправочных коэффициентов K

Компонентный состав газовой смеси	Диапазон молярной доли определяемого компонента в газовых смесях, %	Значение поправочного коэффициента K
HCl + N ₂	0.10–0.30	1.054
CO + N ₂ (воздух)	0.1–8.0	1.050
NO + N ₂ (воздух)	0.2–5.0	1.056
SO ₂ + N ₂ (воздух)	0.05–7.5	1.036

варьируется от 3.6% для SO₂ + N₂ (воздух) до 5.6% для NO + N₂ (воздух).

Относительная суммарная стандартная неопределенность измерения молярной доли определяемого компонента в газовой смеси рассчитывалась по формуле:

$$u_s^0 = \sqrt{(u_{X_{\text{meas}}}^0)^2 + (u_K^0)^2}, \quad (6)$$

где $u_{X_{\text{meas}}}^0$ — относительная стандартная неопределенность среднего значения молярной доли компонента в анализируемой газовой смеси, рассчитываемая как стандартное отклонение 3 параллельных определений по формуле

$$u_{X_{\text{meas}}}^0 = \frac{S}{\bar{X}_{\text{meas}} \sqrt{n}} = \frac{1}{\bar{X}_{\text{meas}} \sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{\text{meas}_i} - \bar{X}_{\text{meas}})^2}{n-1}}, \quad (7)$$

где n — количество параллельных определений по формуле (7), u_K^0 — относительная суммарная стандартная неопределенность поправочного коэффициента K , рассчитываемая по формуле

$$u_K^0 = \sqrt{\frac{\delta_{\text{регм}}^2}{3} + \left(\frac{S_K}{m}\right)^2}, \quad (8)$$

где $\delta_{\text{регм}}$ — относительная расширенная неопределенность ПЭГС при $k = 3(2)$; S_K — связанное с K относи-

Таблица 4. Относительная расширенная неопределенность результатов измерений

Компонентный состав газовой смеси*	Диапазон измерений молярной доли определяемого компонента в ГС, %	Относительная расширенная неопределенность измерений (при $n = 3, k = 2$) $U, \%^{**}$
HCl + N ₂	от 0.10 до 0.30	2
CO + N ₂ (воздух)	От 0.10 до 0.50 включительно Свыше 0.50 до 8.0 включительно	0.1X + 1.17 0.0044X + 1.11
NO + N ₂ (воздух)	От 0.20 до 5.0	0.0201X + 1.01
SO ₂ + N ₂ (воздух)	От 0.05 до 0.10 включительно Свыше 0.10 до 7.5 включительно	-4.29X + 0.82 0.4

Примечание.

* Определяемый и фоновый компоненты.

** Соответствует доверительным границам относительной суммарной погрешности измерений $\pm\delta, \%$ (для доверительной вероятности $P = 0.95$).
 k — коэффициент охвата.

тельное отклонение, рассчитанное по формуле:

$$S_K = \frac{100}{K} \sqrt{\frac{(K_{\max} - K)^2}{3}}. \quad (9)$$

Относительная расширенная неопределенность:

$$U^0 = 2u_C^0. \quad (10)$$

Относительная расширенная неопределенность результатов измерений представлена в табл. 4.

Выводы

Таким образом, полученные результаты дают возможность введения универсальных ИК фурье-спектрометров для аттестации широкого спектра поверочных газовых смесей с использованием спектроскопических БД HITRAN или GEISA. Отсюда следует, что использование разработанного метода и ИК фурье-спектрометров не требует ПЭГС для аттестации поверочных газовых смесей.

После опытной эксплуатации таких устройств и дальнейшего тестирования разработанного ПО и методов измерения будут проводиться соответствующие корректировки и обновления для большого количества газовых смесей.

Одним из наиболее важных эффектов при использовании спектроскопических БД и универсальных ИК фурье-спектрометров для аттестации стандартных образцов состава газовых смесей является значительное сокращение количества и номенклатуры дорогих и трудоемких для производства газовых смесей — ПЭГС и эталонов сравнения.

Внедрение спектроскопических баз данных, спектральных измерительных приборов, а также разработка методик выполнения измерений и программного обеспечения позволит проводить удаленную передачу единиц измерений от ГЭТ 154-2016 к коммерчески доступным газовым смесям на основе методов спектроскопии в ИК области спектра. Подытоживая опыт ключевых сличений

национальных метрологических институтов (НМИ) под эгидой МБМВ [19] и экспериментального использования параметров спектральных линий в качестве эталона, для некоторых проектов МБМВ могут быть сделаны следующие выводы [2]:

- для достижения лучшей точности спектроскопических БД необходимо изменить нынешний формат сбора данных от различных групп ученых, работающих с использованием различных измерительных приборов. Формат сбора данных должен быть ориентирован на создание бюджета неопределенности спектроскопических параметров газов.

- должно быть организовано взаимодействие спектроскопических БД и калибровочных и измерительных возможностей НМИ, представленных в БД МБМВ [29].

- существует необходимость в дальнейшей разработке спектральных методов расчета для улучшения прослеживаемости измерений.

Приложение. Расчет спектра пропускания с использованием лоренцева контура линии

Коэффициент пропускания определяемого компонента для волнового числа ν с использованием параметров линий, приведенных в базе данных HITRAN, определяется по формуле

$$\tau_m(\nu) = e^{-k(\nu)x_{\text{set}}L}, \quad (11)$$

где ν — волновое число, $k(\nu)$ — спектральный коэффициент поглощения определяемого компонента; L — длина оптического пути в измерительной кювете, см; x_{set} — заданная молярная доля определяемого компонента.

Спектральный коэффициент поглощения $k(\nu)$ рассчитывается по формуле

$$k(\nu) = \sum_{i=1}^n \sigma_i(\nu) \frac{P}{kT} 10^{-6}, \quad (12)$$

где T — температура газа в измерительной кювете, К; P — давление газа в измерительной кювете, Па;

$\sigma_i(\nu)$ — сечение поглощения i -й линии в расчете на молекулу, см^2 , которое выражается с учетом лоренцева контура линии формулой

$$\sigma_i(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{S_i \alpha_i}{\alpha_i^2 + (\nu - \nu_i)^2}, \quad (13)$$

где S_i — интенсивность линии в расчете на молекулу, см , α_i — полуширина i -й линии, см^{-1} , ν_i — положение центра i -й линии, см^{-1} .

Положение центра линии ν_i рассчитывается по формуле

$$\nu_i = \nu_{0i} + \delta_i \frac{P}{P_0}, \quad (14)$$

где $P_0 = 101325 \text{ Па}$; ν_{0i} — положение центра i -й линии для вакуума, указанное в базе HITRAN, см^{-1} ; δ_i — коэффициент, описывающий смещение центра i -й линии, обусловленное давлением, указанный в базе HITRAN, $\text{см}^{-1}/\text{атм}$.

Интенсивность и полуширина линии имеют зависимость от температуры и давления и рассчитываются по формулам

$$S_i = S_{i0} \left(\frac{T_0}{T} \right)^Q \exp \left[\left(1.439 E_i \frac{T - T_0}{T T_0} \right) \right], \quad (15)$$

где S_{i0} — интенсивность i -й линии для температуры $T_0 = 296 \text{ К}$, указанная в базе HITRAN, $\text{см}^2 \text{см}^{-1}$; E_i — энергия нижнего уровня i -й линии, указанная в базе HITRAN, см^{-1} ; Q — температурный коэффициент ($Q = 1$ — для линейных молекул и $Q = 1.5$ — для нелинейных молекул)

$$\alpha_i = [(1 - X) \alpha_i^{\text{air}} + X \alpha_i^s] \left(\frac{T_0}{T} \right)^{w_i} \left(\frac{P}{P_0} \right), \quad (16)$$

где α_i^{air} — уширение i -й линии воздухом, указанное в базе HITRAN, $\text{см}^{-1}/\text{атм}$; α_i^s — самоуширение i -й линии, указанное в базе HITRAN, $\text{см}^{-1}/\text{атм}$; w_i — температурный коэффициент для i -й линии, указанный в базе HITRAN, см^{-1} .

Диапазон волновых чисел и шаг по шкале волновых чисел, для которых производится расчет, может быть задан пользователем.

Расчетный коэффициент спектра пропускания определяемого компонента производится с помощью свертки монохроматического спектра пропускания с аппаратной функцией прибора, на котором аттестуется смесь, по формуле

$$\tau_{\text{calc}}(\nu) = \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} \tau_m(\nu') A(\nu' - \nu) d\nu'}{\int_{\nu_1}^{\nu_2} A(\nu' - \nu) d\nu'}, \quad (17)$$

где $A(\nu)$ — аппаратная функция спектрометра; $[\nu_1, \nu_2]$ — диапазон, на котором задана аппаратная функция.

Свертка производится с использованием алгоритма быстрого преобразования Фурье. Аппаратная функция может быть задана как аналитически, так и в табулированном виде.

Список литературы

- [1] Konopelko L.A., Beloborodov V.V., Rumiantsev D.V., Selukov D.V. // International Congress of Metrology, 2013. 7–10 October. Paris. 4 pages. http://cfmetrologie.edpsciences.org/articles/metrology/pdf/2013/01/metrology_metr2013_10009.pdf
- [2] Konopelko L.A., Beloborodov V.V., Rumiantsev D.V. // 11th ASA Conference (united with the 12th HITRAN Conference) University of Reims. 2012. August 29–31. http://www.univ-reims.fr/site/evenement/asa-hitran/gallery_files/site/1/1697/1713/28177/36574.pdf
- [3] Konopelko L.A., Beloborodov V.V., Rumiantsev D.V., Selukov D.V. // GEISA Workshop. 2014. 3–4 June, Paris, P. 45. http://www.lmd.jussieu.fr/geisa2014/uploads/images/NJ_all_abstracts1006.pdf
- [4] Features and problems of metrological traceability of gas mixtures using UV absorption, FTIR, and CRD spectroscopy. International Congress of Metrology, 2017. 19–21 September. Paris. 3 pages. https://cfmetrologie.edpsciences.org/articles/metrology/pdf/2017/01/metrology_metr2017_16002.pdf
- [5] Pickett H.M., Poynter R.L., Cohen E.A., Delitsky M.L., Pearson J.C., Muller H.S.P. // JQSRT. 1998. V. 60. P. 883.
- [6] Müller H.S.P., Schlöder F., Stutzki J., Winnewisser G. // J. Mol. Struct. 2005. V. 742. P. 215.
- [7] Rothman L.S. et al. // JQSRT. 2013. V. 130. P. 4.
- [8] Jacquinet-Husson N. et al. // JQSRT. 2011. V. 112. P. 2395.
- [9] MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://joseba.mpch-mainz.mpg.de/spectral_atlas
- [10] NIST Standard Reference Database 79 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.nist.gov/srd/nist79.cfm>
- [11] Beloborodov V.V. // Applied Optics. 2002. V. 41. N 18. P. 3517.
- [12] Bailey J. // School of Physics, University of New South Wales, NSW 2052, Australia. <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0901/0901.3869.pdf>
- [13] Kolokutin G.E., Fomin B.A. // Current problems in remote sensing of the Earth from space (CPRSSES). 2014. V. 11. N 3. P. 278. <http://jrse.cosmos.ru/article.aspx?id=1318&lang=eng>
- [14] Guide EBRANIM/CITAC „Quantitative Uncertainty in Analytical Measurement“. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.citac.cc/QUAM2000-1.pdf>
- [15] Guide to the expression of uncertainty in measurement [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf
- [16] Stephanie Bell. A Beginner's Guide to Uncertainty of Measurement [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.wmo.int/pages/prog/gcos/documents/gruanmanuals/UK_NPL/mgpg11.pdf
- [17] ГОСТ 8.578-2008 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах.
- [18] Другов Ю.С., Конопелько Л.А., Попов О.Г. Контроль загрязнения воздуха жилых помещений, офисов, административных и общественных зданий. Санкт-Петербург: Наука, 2013. С. 302. Глава 5.3.2. Эталонная база РФ в области анализа газов.
- [19] Flores E. et al. // Metrologia. 2013. V. 50. Tech. Suppl. 08011, 97 p.

- [20] Gasmet Technologies Group. IR Spectrum Collection. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.gasmet.com/technology/spectra>
- [21] ГОСТ Р 8.654-2009 Требования к программному обеспечению средств измерений. Основные положения.
- [22] МИ 2955-2010 Типовая методика аттестации программного обеспечения средств измерений.
- [23] МИ 2174-91 Аттестация алгоритмов и программ обработки данных при измерениях.
- [24] МИ 3286-2010 Рекомендация. Проверка защиты программного обеспечения и определение ее уровня при испытаниях средств измерений в целях утверждения типа.
- [25] СК 02-30-2007 Программное обеспечение обработки данных при измерениях. Общие положения и порядок проведения метрологической аттестации. Стандарт Системы менеджмента качества ВНИИМ, СПб, 2007. (Славев В.А., Звягин Н.Д., Чуновкина А.Г.).
- [26] Calibration and Measurement Capabilities. Gases, Russian Federation, VNIIM (D.I. Mendeleev Institute for Metrology, Rosstandart) [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://kcdb.bipm.org/AppendixC/QM/RU/QM_RU_4.pdf
- [27] СК03/242-4.1.1.2.9-2012 Методика измерения молярной доли компонентов в газовых смесях.
- [28] ИК фурье-спектрометры ФСМ. Инфраспек, Санкт-Петербург, Россия. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.infraspek.ru/>
- [29] BIPM. KCDB. Calibration and Measurement Capabilities. Chemistry. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://kcdb.bipm.org/appendixC/search.asp?met=QM&reset=1>