

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУ «ГГО»



В.М. Катцов

2018 г.

ОТЗЫВ

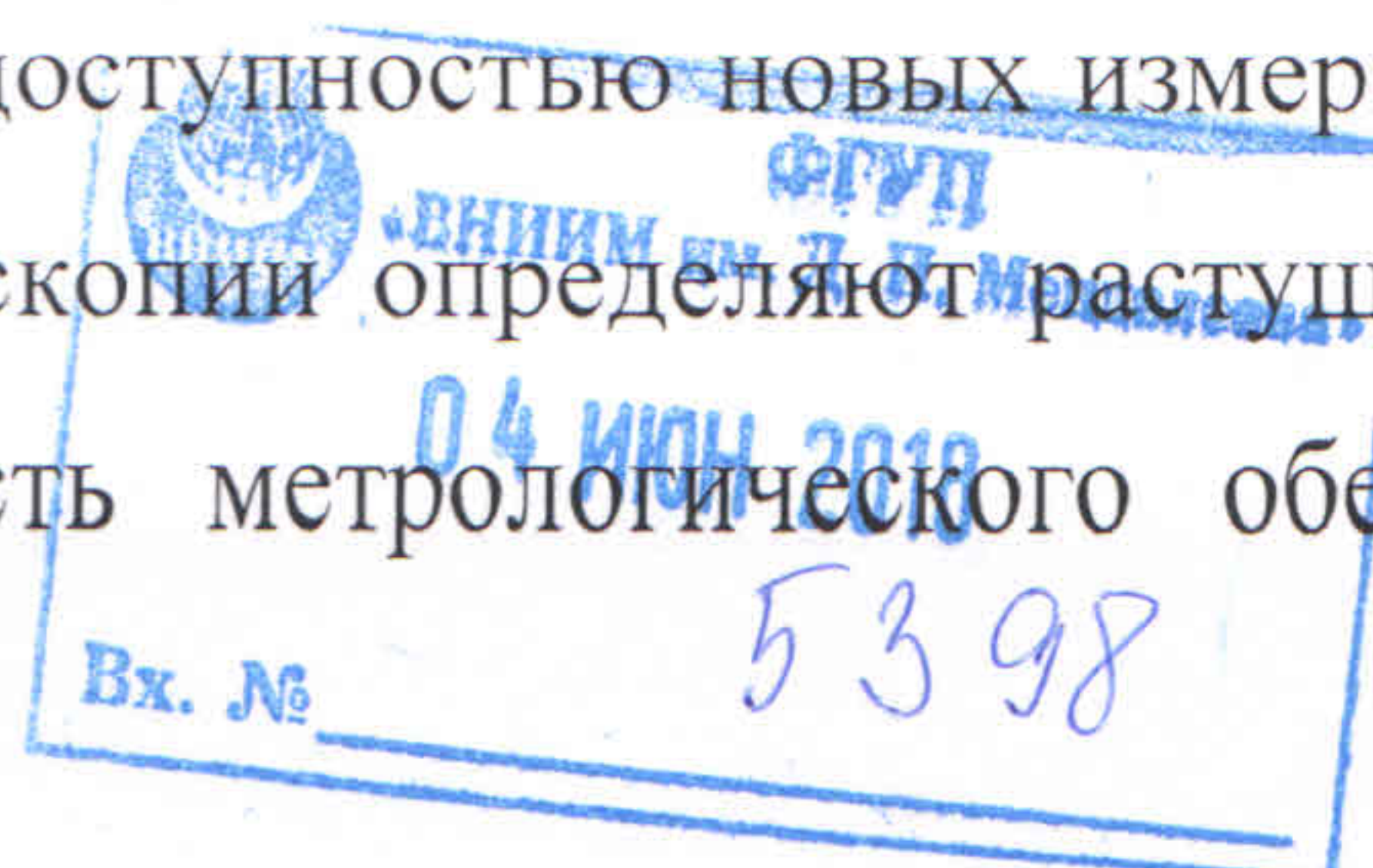
ведущей организации на диссертацию Чубченко Яна Константиновича
**«РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И СРЕДСТВ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО
 ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ АНАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ
 ОТНОШЕНИЯ ИЗОТОПОВ $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ГАЗОВЫХ
 СМЕСЯХ»**,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
 по специальности

05.11.15 – метрология и метрологическое обеспечение

Актуальность темы исследования

Прецизионные измерения изотопного отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в диоксиде углерода в газовых смесях используются во многих сферах деятельности, таких как: исследования климата, медицина, криминалистика и др. Широкая область применения наряду с растущей доступностью новых измерительных технологий на основе лазерной спектроскопии определяют растущий спрос на подобные измерения. Необходимость метрологического обеспечения



новых методов и средств измерения изотопной подписи углерода 13 в составе CO_2 в газовых смесях определяет актуальность настоящего исследования.

В целом тема диссертационной работы Чубченко Яна Константиновича является важной и своевременной, поскольку использование изотопных инфракрасных анализаторов, работающих на основе спектроскопии внутрирезонаторного затухания, в связи с их компактностью, доступностью, возможностью использования вне лабораторных условий, является предпочтительным для ряда актуальных прикладных и научных задач, например, для изотопного анализа углерода в диоксиде углерода атмосферного воздуха.

Структура и содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы из 40 наименований. Основная часть работы содержит 98 страниц, 32 рисунка и 31 таблицу. Список использованной литературы включает 40 наименований.

Во введении указаны цель и основные задачи диссертации, актуальность выбранной темы, обоснована научная новизна, а также научная и практическая ценность работы, выдвинуты основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об объеме и структуре работы.

Глава 1 содержит обзор методов и средств измерений изотопного состава. Подробно описаны методы масс-спектрометрии и инфракрасной спектроскопии. Проведен сравнительный анализ методов и средств измерений изотопного состава, включая диапазон и точность измерений. На основе этого анализа достаточно убедительно показано, что для решения ряда задач анализа изотопного состава (экология, геологоразведка, медицина) приборы инфракрасной спектроскопии являются предпочтительными.

В Главе 2 «Средства поверки и калибровки» рассмотрены существующие средства поверки и калибровки анализаторов изотопного состава, приведена история их развития.

Определено направление исследований: создание нового типа отечественных стандартных образцов – газовых смесей в баллонах под давлением, прослеживаемых к международному эталону. Разработана цепь метрологической прослеживаемости и сформулированы метрологические и технические требования к разрабатываемым средствам поверки и калибровки. Предварительный расчет бюджета неопределенности показал перспективность выбранного направления. Представляется неудачным заголовок пункта 2.2 второй главы (Разработка эффективных средств поверки и калибровки), в которой лишь формулируется направление исследований.

Глава 3 посвящена разработке и реализации эталонной установки для аттестации средств поверки и калибровки изотопных инфракрасных газоанализаторов. Приводится детальное описание элементов установки и их взаимодействия, описана процедура пробоподготовки. На наш взгляд, в выводах к главе несколько преждевременно написано «ЭУ позволяет выполнить аттестацию...». Кажется целесообразным поместить этот вывод после Главы 4, в которой исследованы метрологические характеристики.

В Главе 4 приводятся результаты исследования метрологических характеристик созданной эталонной установки. Следует отметить тщательный подход к выбору режима измерения. Было определено время, необходимое для завершения переходных процессов после введения пробы. Использование в процедуре измерений реперной газовой смеси и нулевой газовой смеси позволило сократить время измерения и снизить влияние возможной нестабильности параметров газоанализатора.

Был выполнен детальный анализ источников погрешностей измерений, позволивший существенно снизить их влияние на результаты измерений.

Исследовано влияние молярной доли CO_2 на результат измерения $\delta^{13}\text{C}$, которое позволило разработать методику коррекции результатов измерений.

Исследовано влияние газа разбавителя на результаты измерений. На основе модельных расчетов с привлечением данных по коэффициентам уширения была определена поправка на влияние типа газа разбавителя.

По результатам исследований эталонной установки был рассчитан бюджет неопределенности $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в газовых смесях CO_2+N_2 . Расширенная неопределенность U ($k=2$, $P=0.95$) составила 0.19‰.

Важным фактором в оценке реального качества измерительных установок является участие в международных сличениях, которые позволяют получить независимую оценку измерительных способностей лаборатории, института и страны в целом.

В Главе 5 приводятся результаты «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в международных сличениях CCQM-P175 «Дельта-величина отношения стабильных изотопов углерода в меде». Измерения в России проводились на созданной соискателем эталонной установке. Результат, полученный «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в сличениях, признан положительным, что подтверждает правильность метрологических характеристик эталонной установки, оцененных соискателем.

Глава 6 посвящена подробному описанию изготовления и аттестации стандартных образцов изотопного состава углерода (газовых смесей диоксида углерода в баллонах под давлением) для поверки и калибровки изотопных инфракрасных анализаторов.

В главе 7 приведена информация о том, что на основе проведенных исследований подготовлен проект методики измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ с целью аттестации газовых смесей диоксида углерода в баллонах под давлением. Представляется не целесообразным выделение короткой информации в отдельную главу, тем более что эта информация содержится в выводах главы 6.

Новизна полученных результатов исследования

Новизна полученных в диссертации результатов определяется созданием системы, позволяющей выполнять калибровку и поверку изотопных инфракрасных анализаторов с помощью стандартных образцов изотопного состава углерода – газовых смесей в баллонах под давлением, приготавливаемых из чистых газов $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ и N_2 гравиметрическим методом. Такая система существенно упрощает процесс поверки и калибровки инфракрасных анализаторов, поскольку не требует использования твердых стандартных образцов и, следовательно, исключает процесс пробоподготовки. Цепь метрологической прослеживаемости измерений изотопного состава углерода обоснована и экспериментально подтверждена, в том числе и участием в международных сличениях.

Осуществление этой системы потребовало создания высокоточной эталонной установки для определения изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода на основе инфракрасного анализатора внутрирезонаторного затухания. Предложенные схемы построения установки и минимизация влияния основных факторов, формирующих бюджет неопределенности измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ диоксида углерода в газовых смесях, позволили существенно снизить погрешности измерений и достичь необходимой точности.

Результаты исследования основных факторов, влияющих на точность измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, и предложенные способы их минимизации имеют самостоятельное научное значение.

Научное и практическое значение работы

Как научное, так и практическое значение работы обеспечено созданием эталонной установки для определения изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода и ее включением в комплекс

аппаратуры Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2016 ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», что, в свою очередь, позволило создать средства поверки и калибровки – стандартные образцы изотопного состава углерода, представляющие собой газовые смеси диоксида углерода в баллонах под давлением.

Таким образом, полученные результаты расширили измерительные возможности ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», создали базу для развития отечественного парка аналитических приборов определения изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода и развития в РФ исследований изотопного состава диоксида углерода, в том числе и в атмосферном воздухе. Такие исследования, кроме целого ряда прикладных задач, важны с точки зрения изучения причин изменения климата, поскольку дают информацию об источниках эмиссии парниковых газов, являющихся важным климатообразующим фактором.

Замечания

1. Следует отметить, что в рамках Глобальной службы атмосферы Всемирной метеорологической организации (ГСА ВМО) широко используются инфракрасные анализаторы внутрирезонаторного затухания для измерения изотопного состава и выполняются работы по обеспечению сопоставимости получаемых данных, в том числе и с использованием аттестованных газовых смесей в баллонах под давлением. Было бы уместно отразить в диссертации опыт и результаты таких исследований.
2. Глава 4 диссертации носит принципиальный характер, поскольку посвящена исследованию метрологических характеристик эталонной

установки. В этой главе следовало бы более четко указать, какие факторы оптимизированы для повышения точности измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и более полно проиллюстрировать эту главу графическим материалом.

3. В разделе «Заключение» диссертации следовало бы отразить перспективы развития разработанной эталонной установки.
4. В оформлении диссертации есть погрешности – так, в содержании диссертации не указаны названия семи приложений, которые являются существенной частью работы, нет нумерации формул, в отдельную главу (глава 7) выделена информация о подготовке проекта методики, которая по существу повторяет один из выводов главы 6 и является излишней.
5. В представленном в приложении проекте методики желательно указать необходимый объем пробы для анализа, а также параметры вакуумного насоса (пункт 2 - средства измерений, вспомогательные устройства).

Рекомендации по использованию результатов диссертации.

Для более полного использования результатов диссертационной работы целесообразно включить разработанные стандартные образцы изотопного состава углерода в госреестр стандартных образцов, а также утвердить разработанную методику измерений.

Для развития в России работ по мониторингу парниковых газов и изучению источников их эмиссии необходимо продолжить в ФГУП "ВНИИМ им. Д.И.Менделеева" работу в области метрологического обеспечения измерений изотопного состава климатообразующих газов. Это, в первую очередь, измерение отношения изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в метане и монооксиде углерода, а также изотопов кислорода $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в диоксиде углерода воздуха.

Заключение

Диссертационная работа Чубченко Я.К. «Разработка методов и средств метрологического обеспечения инфракрасных анализаторов для измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ диоксида углерода в газовых смесях» является законченной и выполнена автором самостоятельно на достаточном научном уровне. Работа написана литературным языком, грамотно, изложение последовательное и логичное. По каждой главе и работе в целом имеются выводы. Основные этапы работы, выводы и результаты представлены в автореферате. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Диссертация представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную на актуальную тему, и соответствует пункту 7 «Положения о порядке присуждения учёных степеней». Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне и позволяет решить актуальную научно-техническую задачу повышения уровня метрологического обеспечения инфракрасных анализаторов для измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ диоксида углерода в газовых смесях, имеющую существенное значение для повышения точности измерений в данной области. Приведенные в отзыве замечания не носят принципиального характера. Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно Постановлению Правительства России от 24 сентября 2013 года №842 «О порядке присуждения ученых степеней», а соискатель Чубченко Я.К. заслуживает присуждения ему степени кандидата технических наук по специальности 05.11.15 «Метрология и метрологическое обеспечение».

Отзыв на диссертацию и автореферат подготовлен главным метрологом ФГБУ «ГГО» кандидатом физико-математических наук Чичериным Сергеем Семеновичем, старшим научным сотрудником ФГБУ «ГГО» кандидатом физико-математических наук Приваловым Вячеславом Ивановичем, старшим

научным сотрудником ФГБУ «ГГО» кандидатом физико-математических наук Парамоновой Ниной Николаевной.

Диссертация и автореферат рассмотрены, а отзыв утвержден на объединенном семинаре Отдела мониторинга и исследований химического состава атмосферы и Отдела метрологии ФГБУ «ГГО».

« 28 » мая 2018 г.

Главный метролог ФГБУ «ГГО»,

к.ф.-м.н.

С. С. Чичерин С.С. Чичерин

Старший научный сотрудник ФГБУ «ГГО»,

к.ф.-м.н.

В. И. Привалов В.И. Привалов

Старший научный сотрудник ФГБУ «ГГО»,

к.ф.-м.н.

Н. Н. Парамонова Н.Н. Парамонова

194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Карбышева, дом 7
+7 (812) 297-43-90, <http://voeikovmgo.ru>, director@main.mgo.rssi.ru
Федеральное государственное бюджетное учреждение «Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова»

Подписи С.С. Чичерина, Н.Н. Парамоновой, В.И. Привалова заверяю

Подпись руки

заверяю



ИНСПЕКТОР
ОТДЕЛА КАДРОВ

ПОПОВА А.Ю.