

**На правах рукописи**



**Чубченко Ян Константинович**

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И СРЕДСТВ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО  
ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ АНАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ  
ИЗМЕРЕНИЙ ОТНОШЕНИЯ ИЗОТОПОВ  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ДИОКСИДА  
УГЛЕРОДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ**

Специальность: 05.11.15 – «Метрология и метрологическое обеспечение»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном унитарном предприятии "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева".

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор Конопелько Леонид Алексеевич

**Официальные оппоненты:**

Алексеев Владимир Васильевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой информационно-измерительных систем и технологий ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет ЛЭТИ имени В.И. Ульянова (Ленина)»

Кондрашкова Галина Анатольевна, доктор технических наук, профессор кафедры информационно-измерительных технологий и систем управления ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Главная геофизическая обсерватория имени А.И. Воейкова»

Защита состоится «28» июня 2018 года в 11.00 на заседании Диссертационного совета Д 308.004.01 в ФГУП "ВНИИМ им. Д.И.Менделеева", 190005, Санкт-Петербург, Московский пр., 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП "ВНИИМ им. Д.И.Менделеева" и на сайте [vniim.ru/work-sovet.html](http://vniim.ru/work-sovet.html).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат технических наук



Чекирда Константин Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

В последние десятилетия изотопный анализ углерода стал активно использоваться в области экологии, медицины, энергетики, криминалистики, фармацевтики, геохимии и пищевой промышленности.

В Европе и Северной Америке метод применяется для контроля качества соков, детского питания, алкогольных напитков, оливкового масла, меда, сыров, говядины. В Российской Федерации утверждены стандарты по идентификации соков [1] и алкогольной продукции [2].

В медицине важную роль играют изотопные методы анализа, такие как метод обнаружения язвенной болезни с помощью изотопного дыхательного теста, который рекомендуется ведущими гастроэнтерологическими организациями как наиболее достоверный [3].

Метод изотопного анализа позволяет идентифицировать географическое происхождение образца, поэтому он используется в криминалистике [4] и энергетике [5]. Контроль качества медикаментов выполняется за счет использования «изотопных меток» – веществ специфического изотопного состава [6]. Метод эффективно применяется при допинг-контроле спортсменов [7]. Анализ изотопов углерода в атмосферном воздухе позволяет оценить влияние антропогенных процессов на содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере [8].

Для определения изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода в настоящее время применяются изотопные масс-спектрометры и инфракрасные анализаторы. Благодаря компактности, невысокой стоимости, широкому рабочему температурному диапазону, высокой точности, возможности выполнения измерений вне лаборатории и без участия оператора изотопные инфракрасные анализаторы являются предпочтительными для решения ряда актуальных задач, например, изотопного анализа углерода в диоксиде углерода атмосферного воздуха. Для их калибровки используются твердые и жидкие стандартные образцы. Однако они дороги и требуют дополнительной пробоподготовки. Наиболее удобные стандартные образцы состава  $^{12}\text{CO}_2+^{13}\text{CO}_2+\text{воздух}$  или  $^{12}\text{CO}_2+^{13}\text{CO}_2+\text{N}_2$  в настоящий момент отсутствуют.

Для утверждения типа изотопных инфракрасных анализаторов (далее – ИИКА) и их последующей поверки существует потребность в стандартных образцах изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода, которые можно использовать без дополнительной пробоподготовки.

### **Цели и задачи**

Разработка методов и средств метрологического обеспечения инфракрасных анализаторов для измерений отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  диоксида углерода в газовых смесях.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

1. Разработка цепи метрологической прослеживаемости измерений отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  диоксида углерода в газовых смесях
2. Разработка технологии изготовления и способов аттестации стандартных образцов изотопного состава углерода – газовых смесей диоксида углерода в баллонах под давлением (далее – СОБ ИС)
3. Разработка высокоточной эталонной установки (далее – ЭУ) для определения изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода на базе инфракрасного анализатора внутривибраторного затухания
4. Исследование метрологических характеристик ЭУ
5. Подтверждение метрологических характеристик ЭУ в международных сличениях
6. Изготовление и экспериментальные исследования характеристик стандартных образцов изотопного состава углерода – газовых смесей диоксида углерода в баллонах под давлением
7. Разработка методики измерений отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  с целью аттестации газовых смесей диоксида углерода в баллонах под давлением

### **Научная новизна**

1. Предложена и обоснована цепь метрологической прослеживаемости измерений изотопного состава углерода, которая позволяет осуществить процесс калибровки и поверки 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  $\text{N}_2$  гравиметрическим методом без использования твердых и жидких стандартных образцов.

2. Разработаны схемные решения построения высокоточной эталонной установки для определения изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода на основе инфракрасного анализатора внутрирезонаторного затухания, позволившие уменьшить неопределённость измерений в 10 раз за счет использования газовых смесей для контроля стабильности анализатора, исследования зависимости расчетной величины отношения интенсивностей спектральных линий  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$  от молярной доли  $\text{CO}_2$  и газа-разбавителя, выбора оптимального интервала усреднения показаний, автоматизации процесса измерений.

3. Предложен и экспериментально подтвержден способ аттестации стандартных образцов изотопного состава углерода – газовых смесей диоксида углерода в баллонах под давлением по твердым и жидким стандартным образцам изотопного состава углерода.

4. Определены и исследованы основные факторы, формирующие бюджет неопределенности измерений отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  диоксида углерода в газовых смесях: нелинейность градуировочной характеристики, дрейф показаний, пробоподготовка стандартных образцов, эффекты памяти, связанные с сорбцией диоксида углерода на внутренней поверхности газовой схемы, зависимость расчетной величины отношения интенсивностей спектральных линий  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$  от газа-разбавителя и молярной доли  $\text{CO}_2$ . Введение поправок позволяет минимизировать или полностью устранить влияние указанных выше факторов.

### **Практическая значимость работы**

Практическое использование результатов исследований заключается в создании эталонной установки для определения изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода, которая включена 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».

Разработанная высокоточная ЭУ позволила расширить измерительные возможности ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» и принять участие в международных сличениях ССQM P175 «Дельта-величина отношения стабильных изотопов углерода в меде», а также ССQM K120 «Диоксид углерода в воздухе».

Результаты исследований позволили создать средства поверки и калибровки – стандартные образцы изотопного состава углерода, представляющие собой газовые смеси диоксида углерода в баллонах под давлением, которые необходимы для развития отечественного парка аналитических приборов определения изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Существенное упрощение процесса калибровки и поверки изотопных инфракрасных анализаторов достигается за счет использования стандартных образцов изотопного состава углерода – газовых смесей в баллонах под давлением,готавливаемых из чистых газов  $^{12}\text{CO}_2$ ,  $^{13}\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  гравиметрическим методом.

2. На порядок повысить точность измерений отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  диоксида углерода в газовых смесях методом изотопной инфракрасной спектроскопии позволяет использование:

- газовых смесей для контроля стабильности изотопного инфракрасного анализатора,
- зависимости расчетной величины отношения интенсивностей спектральных линий  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$  от молярной доли  $\text{CO}_2$  и газа-разбавителя,
- оптимального интервала усреднения показаний,
- системы автоматической подачи газовых смесей.

3. Результаты экспериментальных исследований метрологических характеристик эталонной установки для определения изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода на основе инфракрасного анализатора внутрирезонаторного затухания подтверждают возможность минимизации и устранения основных факторов, формирующих неопределенность измерений и достижения расширенной неопределенности измерений отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  диоксида углерода в газовых смесях на уровне 0,19 ‰.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Основные результаты диссертации изложены на 9 международных и российских конференциях: 16th International Conference «LASER OPTICS 2014», 17th International Conference «LASER OPTICS 2016», 18th International Congress of Metrology, (Париж, 2017), SPIE Remote Sensing 2017 (Варшава, 2017), Конференция «Лучших молодых метрологов Росстандарта» (Москва, 2017), Шестая всероссийская научно-практическая конференция «Измерения в современном мире - 2017» (Санкт-Петербург, 2017), XLIII научная и учебно-методическая конференция СПбНИУ ИТМО (Санкт-Петербург, 2014), VI конгресс молодых ученых, Университет ИТМО (Санкт-Петербург, 2017), Конференция «175 лет ВНИИМ им. Д.И. Менделеева и Национальной системе обеспечения единства измерений» (Санкт-Петербург, 2017).

Проведены международные сличения разработанной ЭУ с изотопными масс-спектрометрами метрологических институтов NIM, NMIA, JSI, TUBITAK и экспертных лабораторий LGC, IASMA, Food Forensics, IsoForensics, QHFSS, NFI, Analytica в рамках сличений CCQM P175 «Дельта-величина отношения стабильных изотопов углерода в меде».

### **Публикации**

По основным результатам диссертации опубликовано 9 научных работ, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

### **Личный вклад автора**

Все выносимые на защиту результаты и положения диссертационной работы получены соискателем лично, либо при его непосредственном участии. Автор выполнил анализ исследований и публикаций по теме работы, разработку схемы изготовления СОБ ИС, разработку методов достижения наивысшей точности измерений, реализацию ЭУ, определение метрологических характеристик ЭУ, составление бюджета неопределенности измерений отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  диоксида углерода в газовых смесях, измерения и составление бюджета неопределенности в рамках международных сличений ССQM P175 «Дельта-величина отношения стабильных изотопов углерода в меде», разработку методики измерений СОБ ИС.

### **Структура и объем работы диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка использованной литературы. Работа содержит 117 страниц основного текста, 31 таблицу, 32 рисунка. Список использованной литературы включает 40 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность темы исследования и степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна, практическая значимость и степень достоверности работы.

В первой главе выполнен анализ основных методов и средств измерений, дано определение измеряемой величины.

Для определения изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода в настоящее время применяются изотопные масс-спектрометры и инфракрасные анализаторы. Благодаря компактности, невысокой стоимости, широкому рабочему температурному диапазону, низкому уровню шумов, возможности выполнения измерений вне лаборатории и без участия оператора



изотопные инфракрасные анализаторы являются предпочтительными для решения ряда актуальных задач, например, изотопного анализа углерода в диоксиде углерода атмосферного воздуха.

Определяемой характеристикой изотопного состава углерода является рекомендуемая IUPAC [9] величина  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = \frac{R(^{13}\text{C}, ^{12}\text{C})_{\text{P}} - R(^{13}\text{C}, ^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}}{R(^{13}\text{C}, ^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}},$$

где  $R(^{13}\text{C}, ^{12}\text{C})_{\text{P}}$  – отношение изотопов  $^{13}\text{C}$  и  $^{12}\text{C}$  в образце P,  $R(^{13}\text{C}, ^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}$  – отношение изотопов  $^{13}\text{C}$  и  $^{12}\text{C}$  в международном эталоне PDB, в настоящее время функции которого выполняет шкала VPDB, VPDB – международная шкала, реализуемая посредством двух стандартных образцов NBS 19 и LSVEC. Значения отношения изотопов  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  в образцах NBS 19 и LSVEC приняты равными +1,95 ‰ и -46,6 ‰ соответственно по международному соглашению.

Во второй главе описаны существующие средства поверки и калибровки изотопных масс-спектрометров (далее – ИМС), разработана схема метрологической прослеживаемости изотопных инфракрасных анализаторов (далее – ИИКА).

Для поверки и калибровки ИМС и ИИКА используются твердые и жидкие стандартные образцы  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  [9], требующие дополнительной пробоподготовки. Наиболее удобные стандартные образцы – газовые смеси диоксида углерода в настоящий момент отсутствуют. Таким образом, стоит задача разработки эффективных средств калибровки (поверки) изотопных анализаторов, что обеспечит их использование для широкого круга задач.

На сегодняшний день эффективными средствами поверки и калибровки являются стандартные образцы состава веществ – газовые смеси в баллонах под давлением (СОБ) [10]. Однако применение самого точного – гравиметрического метода приготовления [11] таких СОБ не обеспечивает требуемой точности СОБ изотопного состава (ИС). Анализ применения методов аттестации СОБ ИС по существующим стандартным образцам  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  показывает возможность достижения необходимых метрологических характеристик.

Расширенная неопределенность измерений  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  при аттестации СОБ ИС должна быть не более 0,35 ‰ [1]. Расширенная неопределенность  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  стандартных образцов в диапазоне наиболее распространенных углеродсодержащих веществ, не превышает 0,1 ‰ [9]. Таким образом, расширенная неопределенность измерений  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  при аттестации СОБ ИС наиболее точным методом – методом компарирования должна быть не более 0,33 ‰. Бюджет неопределённости измерений  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  при аттестации СОБ ИС подтверждает возможность использования СОБ ИС для поставленной задачи.

Для аттестации разработанных СОБ ИС требуется разработка эталонной установки определения изотопного состава углерода в смесях диоксида углерода.

Третья глава посвящена разработке и реализации эталонной установки для определения изотопного состава углерода.

Разработанная схема ЭУ представлена на Рисунке 1.



Рисунок 1. Разработанная схема ЭУ для аттестации стандартных образцов изотопного состава углерода – газовых смесей в баллонах под давлением.

Основными элементами ЭУ являются: (1) изотопный анализатор на основе метода спектроскопии затухания излучения в резонаторе (далее – СЗИР),

(2) стандартные образцы изотопного состава углерода для градуировки ЭУ, (3) модуль сжигания, (4) система автоматической подачи газовых смесей, (5) газовые смеси состава  $^{12}\text{CO}_2+^{13}\text{CO}_2+\text{N}_2$  для контроля стабильности ЭУ. Общий вид элементов ЭУ представлен на Рисунке 2.

В качестве анализатора отношения изотопов  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  выбран Picarro G2131-i (далее - анализатор), поскольку он имеет минимальное значение СКО из числа ИИКА. Принцип действия Picarro G2131-i – оптический, основан на спектроскопии внутрирезонаторного затухания. Метод заключается в измерении времени затухания излучения в оптическом резонаторе, который заполняется анализируемой пробой газовой смеси. Резонатор представляет из себя газовую кювету с тремя диэлектрическими зеркалами с высоким коэффициентом отражения (более 99,99 %). Источник излучения - перестраиваемый полупроводниковый лазер.

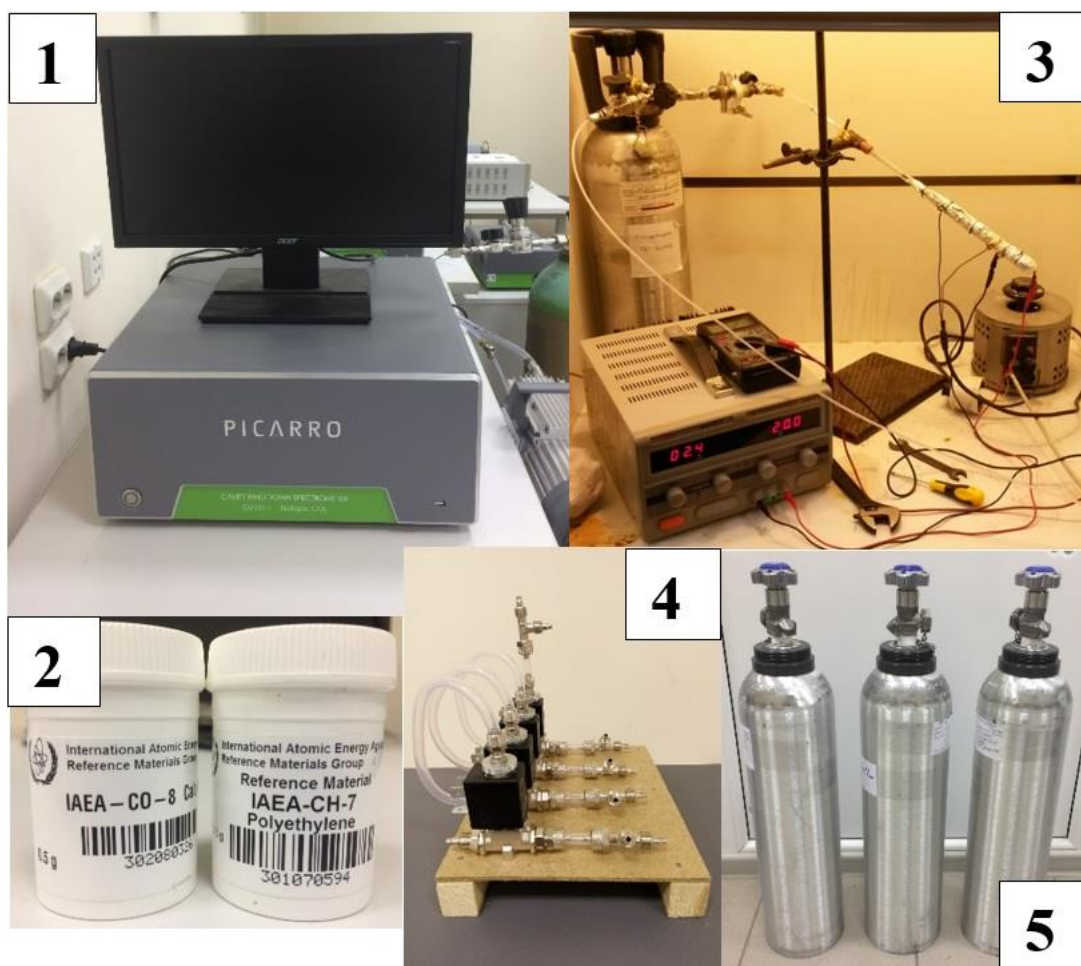


Рисунок 2. Общий вид основных элементов ЭУ.

Для градуировки ЭУ используются стандартные образцы IAEA-CH-7 (полиэтилен) и IAEA-CO-8 (кальцит). Для перевода стандартных образцов в газовую фазу реализован модуль сжигания, принцип действия которого заключается в окислении углерода образца до  $\text{CO}_2$  за счет взаимодействия с  $\text{CuO}$ , нагретого до  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

Для контроля стабильности ЭУ используются газовые смеси состава  $^{12}\text{CO}_2+^{13}\text{CO}_2+\text{N}_2$  – СОБ ИС. Для улучшения точностных характеристик ЭУ используется система автоматической подачи газовых смесей (далее – САПГС). САПГС реализована на основе электромагнитных клапанов «Camozzi A331-1C2» и позволяет выполнять программирование времени и последовательности подачи газовых смесей на анализатор.

Таким образом, выполнена разработка и реализация ЭУ для определения изотопного состава углерода в смесях диоксида углерода. ЭУ позволяет выполнять аттестацию разработанных СОБ ИС.

В четвертой главе описано исследование метрологических характеристик разработанной ЭУ.

Установлен вид градуировочных характеристик ЭУ по каналам  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ ,  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$ . Исследована стабильность градуировочной характеристики анализатора за счет девятикратной с интервалом в месяц подачи СОБ ИС.

Определены параметры, позволившие улучшить точностные характеристики ЭУ: оптимальный интервал усреднения показаний, схема подачи газовых смесей, зависимость показаний  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  от молярной доли  $\text{CO}_2$ , зависимость показаний  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  от газа-разбавителя, зависимость СКО  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  от молярной доли  $\text{CO}_2$ . Разработана процедура внесения поправок.

Оптимальный интервал усреднения показаний определен за счет анализа дисперсии Аллана и соответствует минимальному значению СКО (Рисунок 3).

Минимальное СКО  $^{12}\text{CO}_2$  получено для интервала усреднения 1067 сек,  $^{13}\text{CO}_2$  – 1044 сек,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  – 600 сек.

Время установления показаний  $^{12}\text{CO}_2$  и  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  составляет порядка двух часов после начала подачи смеси. Для минимизации времени выполнения измерений разработана схема подачи газовых смесей: НГС-АГС-НГС-РГС-НГС. Здесь АГС – анализируемая газовая смесь, НГС – нулевая газовая смесь, РГС – реперная газовая смесь. Реализация данной схемы возможна за счет использования САПГС, описанной ранее.

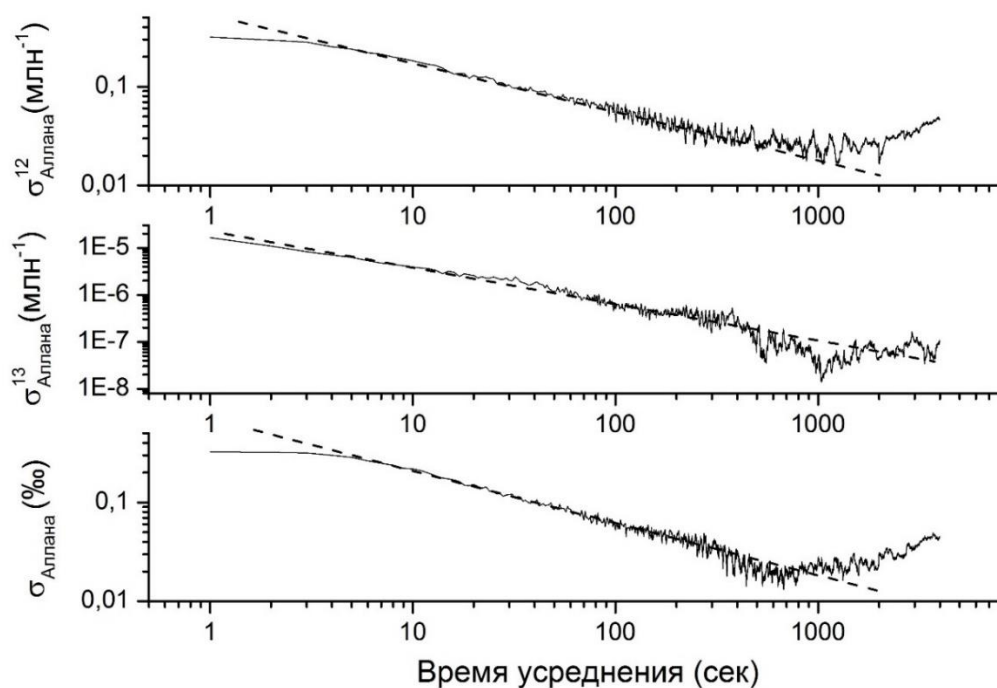


Рисунок 3. Зависимость стандартного отклонения Аллана для  $^{12}\text{CO}_2$ ,  $^{13}\text{CO}_2$  и  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  от интервала усреднения.

Для внесения поправок на влияние молярной доли  $\text{CO}_2$  была исследована зависимость  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  от молярной доли  $\text{CO}_2$  в диапазоне 100-4000  $\text{млн}^{-1}$ . Приготовление смесей выполнялось за счет динамического смешения газовой смеси  $\text{CO}_2+\text{N}_2$  4000  $\text{млн}^{-1}$  и газа-разбавителя – азота особой чистоты 99,999 % на генераторе газовых смесей ГГС модификации ГГС-Р. Как показано на рисунке 4 в диапазоне молярной доли  $\text{CO}_2$  100-4000  $\text{млн}^{-1}$  показания  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  отличаются на 4,4 ‰.

Показания  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  экспоненциально уменьшаются с увеличением молярной доли  $\text{CO}_2$  по формуле:  $\delta(x) = A \cdot \exp(-x/B) + C$ , где  $A=4,705$ ,  $B=753,08$ ,  $C=-47,52$ . Для аппроксимации применялся метод наименьших квадратов. Результаты исследований позволили разработать процедуру внесения поправок, которая позволяет минимизировать влияние молярной доли  $\text{CO}_2$  на результат измерений  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ .

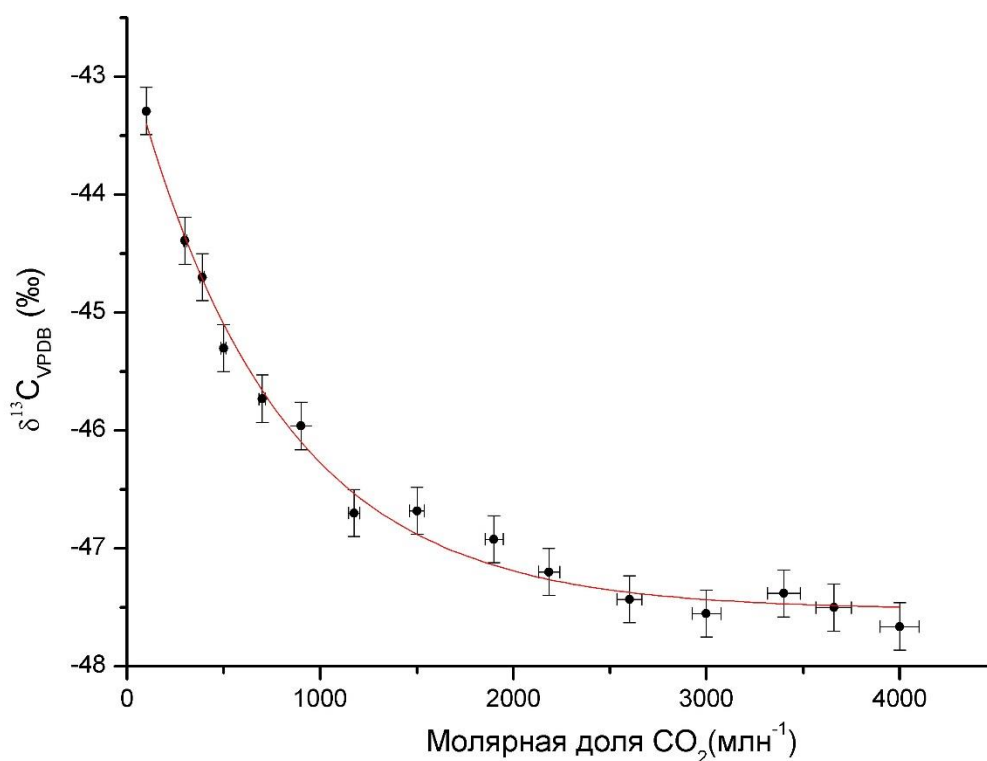


Рисунок 4. Зависимость показаний  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  от молярной доли  $\text{CO}_2$  подаваемой смеси.

Кроме того, в результате экспериментальных исследований выявлены причины влияния молярной доли  $\text{CO}_2$  на результат измерений  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ . Основной вклад в расширенную неопределенность вносят: нелинейность градуировочных характеристик  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$  и алгоритм расчета  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ .

Исследована зависимость показаний  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  от газа-разбавителя, которая является следствием эффектов уширения спектральных линий поглощения  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$  из-за теплового движения молекул и их столкновений. Основную

роль играют межмолекулярные столкновения, которые не приводят к изменению скорости, а лишь уменьшают среднее время пребывания частиц в определенном энергетическом состоянии (уширение взаимодействиями). Газ-разбавитель влияет на форму контура линий поглощения ИК излучения молекулами  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$ , а это, в свою очередь, ведет к зависимости показаний  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  от газа-разбавителя.

Предварительный расчет выполнен с помощью моделирования контура поглощения спектральных линий  $^{12}\text{CO}_2$  R(36) перехода  $30013 \leftarrow 00001$  с волновым числом в максимуме  $6251,76 \text{ см}^{-1}$  и  $^{13}\text{CO}_2$  R(12) перехода  $30012 \leftarrow 00001$  с волновым числом в максимуме  $6251,32 \text{ см}^{-1}$  функцией Лоренца:

$$L(x, y) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{y}{y^2 + x^2},$$

где  $x = (v - v_0)/\Delta v_D$ ,  $\Delta v_D = 4,302 \times 10^{-7} \sqrt{T/m} v_0$ ,  $T$  – температура (К),  $m$  – масса молекулы (а.е.м.)  $v_0$  – волновое число в максимуме линии поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ),  $y = \gamma p/\Delta v_D$ ,  $p$  – давление (атм.),  $\gamma$  – коэффициент уширения ( $\text{см}^{-1}/\text{атм}$ ). Коэффициент уширения  $\gamma$  определяется экспериментально и зависит от газа-разбавителя.

Для оценки влияния газа-разбавителя на результат измерения  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  были рассчитаны значения  $L(0, y)$  для шести вариантов, представленных в таблице 1.

Таблица 1. Значения интенсивностей в максимуме линий поглощения  $^{12}\text{CO}_2$  R(36) и  $^{13}\text{CO}_2$  R(12) в зависимости от газа-разбавителя.

№	Целевой компонент	Газ-разбавитель	Коэффициент уширения, $\gamma$ , $\text{см}^{-1}/\text{атм}$	Интенсивность в максимуме линий поглощения, $L(0, y)$
1	$^{12}\text{CO}_2$	азот	0,0703	0,314
2	$^{12}\text{CO}_2$	аргон	0,0525	0,422
3	$^{12}\text{CO}_2$	воздух	0,0673	0,329
4	$^{13}\text{CO}_2$	азот	0,0814	0,272
5	$^{13}\text{CO}_2$	аргон	0,0638	0,347
6	$^{13}\text{CO}_2$	воздух	0,0786	0,282

На основе расчета  $L(0, y)$  определены значения поправочных коэффициентов  $\Delta\delta^{13}C_{VPDB} = \delta^{13}C_{VPDB}^{азот} - \delta^{13}C_{VPDB}^{воздух}$ , необходимые для пересчета  $\delta^{13}C_{VPDB}^{азот}$ , полученного при разбавлении азотом относительно  $\delta^{13}C_{VPDB}^{воздух}$ , полученного при разбавлении воздухом по формуле:  $\Delta\delta^{13}C_{VPDB} = \left( \frac{L(0,y)_{13}^{азот}}{L(0,y)_{12}^{азот}} \frac{L(0,y)_{12}^{воздух}}{L(0,y)_{13}^{воздух}} - 1 \right) \cdot 1000$ . Аналогично определены значения поправочных коэффициентов  $\Delta\delta^{13}C_{VPDB} = \delta^{13}C_{VPDB}^{аргон} - \delta^{13}C_{VPDB}^{воздух}$ , необходимые для пересчета  $\delta^{13}C_{VPDB}^{аргон}$  в случае разбавления аргоном относительно  $\delta^{13}C_{VPDB}^{воздух}$ , полученного при разбавлении воздухом.

Для подтверждения расчета выполнены измерения, при которых на ЭУ подавались газовые смеси  $^{12}CO_2 + ^{13}CO_2 + \text{воздух}$ ,  $^{12}CO_2 + ^{13}CO_2 + N_2$ ,  $^{12}CO_2 + ^{13}CO_2 + Ar$  с содержанием  $CO_2$   $1000 \pm 15$  млн<sup>-1</sup>. Приготовление смесей выполнялось за счет динамического смешения чистых газов – диоксида углерода и газа-разбавителя – азота, воздуха или аргона на генераторе газовых смесей ГГС модификации ГГС-Р. Результаты измерений аддитивной добавки, возникающей при замене газа-разбавителя с воздуха на азот и с воздуха на аргон приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения поправочных коэффициентов при измерениях  $\delta^{13}C_{VPDB}$  в газовых смесях  $CO_2$  с азотом, воздухом и аргоном.

	$\delta^{13}C_{VPDB}^{азот} - \delta^{13}C_{VPDB}^{воздух}$ , ‰	$\delta^{13}C_{VPDB}^{аргон} - \delta^{13}C_{VPDB}^{воздух}$ , ‰
Результат расчета	8,4	-40,1
Результат измерений	5,3	-42,6

Расширенная неопределенность результатов измерений на порядок меньше расширенной неопределенности результатов расчета и составляет 0,2 ‰ и 0,7 ‰ для азота и аргона соответственно. Результаты расчета и измерений совместимы в пределах расширенной неопределённости результатов расчета. Полученные поправочные коэффициенты необходимы для корректировки показаний.

Исследована зависимость СКО результатов измерений  $\delta^{13}C_{VPDB}$  от молярной доли  $CO_2$  подаваемой СОБ ИС. При увеличении молярной доли  $CO_2$



СКО  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  уменьшается. Наиболее перспективным диапазоном молярной доли для приготовления СОБ ИС является диапазон 2000 – 4000 млн<sup>-1</sup>.

На результат измерений  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  влияют следующие факторы: нелинейность градуировки ( $f_1$ ), эффекты памяти, связанные с сорбцией  $\text{CO}_2$  на стенках кюветы и подводящих трубок ( $f_2$ ), газ-разбавитель ( $f_3$ ), молярная доля  $\text{CO}_2$  анализируемой смеси ( $f_4$ ).

Уравнение измерений величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  в анализируемом образце:

$$\delta_{a,t} = \frac{\delta_{1,t} - \delta_{2,t}}{\delta_{1,m} - \delta_{2,m}} (\delta_{a,m} - \delta_{1,m}) + \delta_{1,t} + \sum_{i=1}^4 f_i,$$

где  $\delta_{1,m}$ ,  $\delta_{2,m}$  – показания  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  при подаче стандартных образцов изотопного состава углерода,  $\delta_{1,t}$ ,  $\delta_{2,t}$  – паспортные значения  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  стандартных образцов изотопного состава углерода,  $\delta_{a,m}$  – показание  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  при подаче анализируемого образца.

Величины  $\delta_{1,m}$ ,  $\delta_{2,m}$ ,  $\delta_{a,m}$  характеризуются нормальным законом распределения вероятностей. Стандартная неопределенность  $\delta_{1,m}$ ,  $\delta_{2,m}$  определена из априорной информации, поэтому выбран тип оценивания В. Стандартную неопределенность  $\delta_{a,m}$  рассчитывали как СКО измерений. Значения  $\delta_{1,t}$ ,  $\delta_{2,t}$  и их стандартной неопределенности приведены в паспортах на стандартные образцы. Оценка стандартной неопределенности фактора  $f_1$  выполнена в рамках международных сличений CCQM-P175. Стандартную неопределенность фактора  $f_2$  оценивали путем подачи на ЭУ СОБ ИС с разными значениями  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  в различной последовательности. Стандартную неопределенность фактора  $f_3$  оценивали за счет предварительных экспериментальных исследований, описанных в разделе 4.6. В данном случае вклад данного фактора нулевой, так как в качестве газа-разбавителя анализируемого образца и стандартных образцов выбран один чистый газ. Стандартную неопределенность фактора  $f_4$  оценивали за счет предварительных экспериментальных исследований, описанных в разделе 4.5. Коэффициенты чувствительности каждой входной величины определяли как частные производные.

Расчет бюджета неопределенности измерений  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  в газовых смесях  $^{12}\text{CO}_2+^{13}\text{CO}_2+\text{N}_2$  приведен в таблице 3. Измерения  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  выполнены в СОБ ИС четыре раза. Расширенная неопределенность результата измерений  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  в газовых смесях диоксида углерода составляет 0,19 ‰.

Таблица 3. Бюджет неопределенности измерений  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  в газовых смесях  $^{12}\text{CO}_2+^{13}\text{CO}_2+\text{N}_2$ .

Величина	Оценка величины		Стандартная неопределенность		Тип оценивания, закон распределения	Коэффициент чувствительности		Вклад в $u_c$	
	$x_i$	ед.	$u_i$	ед.		$c_i$	ед.	$c_i u_i$	ед.
$\delta_{a,m}$	-24,20	‰	0,02	‰	А, норм.	0,998	‰	0,02	‰
$\delta_{1,m}$	-5,73	‰	0,122	‰	В, норм.	-0,30	‰	-0,04	‰
$\delta_{2,m}$	-32,17	‰	0,08	‰	В, норм.	-0,70	‰	-0,06	‰
$\delta_{1,t}$	-5,764	‰	0,032	‰	В, норм.	0,30	‰	0,01	‰
$\delta_{2,t}$	-32,151	‰	0,05	‰	В, норм.	0,70	‰	0,03	‰
$f_1$	-	‰	0,03	‰	В, норм.	1,00	‰	0,03	‰
$f_2$	-	‰	0,02	‰	В, норм.	1,00	‰	0,02	‰
$f_3$	-	‰	-	‰	В, норм.	-	‰	-	‰
$f_4$	0,15	‰	0,035	‰	В, норм.	1,00	‰	0,04	‰
<b>Стандартная неопределенность типа А, <math>u_A</math></b>								<b>0,02</b>	<b>‰</b>
<b>Стандартная неопределенность типа В, <math>u_B</math></b>								<b>0,091</b>	<b>‰</b>
<b>Суммарная стандартная неопределенность, <math>u_c</math></b>								<b>0,093</b>	<b>‰</b>
<b>Расширенная неопределенность, <math>U</math> (<math>k=2, P=0,95</math>)</b>								<b>0,19</b>	<b>‰</b>

В пятой главе описаны результаты международных сличений ССQM-R175 «Дельта-величина отношения стабильных изотопов углерода в меде», в которых были подтверждены метрологические характеристики ЭУ.

Целью сличений было измерение  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  в образце меда. Образец находился в контейнере из боросиликатного стекла. Масса образца – 2 г. Для измерений использовалась разработанная ЭУ. Типичная масса образца для анализа составляла 0,09 г. Разница по массе между образцами не превышала 10%. Измерения  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  выполнены по четыре раза в трех образцах меда. Прослеживаемость к шкале VPDB обеспечена за счет использования стандартных образцов IAEA-CO-8 и IAEA-CH-7.

Результат измерений  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  составил -24,2 ‰, расширенная неопределенность 0,9 ‰. Отклонение результата «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» от опорного значения сличений ( $-24,095 \pm 0,039$  ‰) составил 0,1 ‰. Участие в международных сличениях подтвердило правильность результатов измерений, получаемых на разработанной ЭУ.

В шестой главе описана реализация эффективных средств поверки (калибровки) ИИКА, определение и подтверждение их метрологических характеристик. Разработанный проект методики измерений отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  с целью аттестации газовых смесей диоксида углерода в баллонах под давлением, приведена в седьмой главе и приложении А.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе диссертационной работы был выполнен анализ существующих методов измерений отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  диоксида углерода в газовых смесях, который показал, что для большинства практических задач применим новый метод изотопной инфракрасной спектроскопии – внутривибраторного затухания, преимуществами которого являются компактность, невысокая стоимость, широкий рабочий температурный диапазон и высокая точность анализаторов.

В ходе анализа существующей цепи метрологической прослеживаемости измерений отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  были определены пути ее совершенствования и разработана цепь метрологической прослеживаемости измерений изотопного состава углерода, которая позволяет осуществить процесс калибровки (поверки) 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  $\text{N}_2$  гравиметрическим методом без использования твердых и жидких стандартных образцов, требующих дополнительной пробоподготовки.

Для аттестации стандартных образцов изотопного состава углерода – газовых смесей в баллонах под давлением создана эталонная установка для определения изотопного состава углерода диоксида углерода в газовых смесях на

основе высокоточного инфракрасного анализатора внутрирезонаторного затухания, позволившая в 10 раз уменьшить расширенную неопределённость измерений за счет использования газовых смесей для контроля стабильности анализатора, исследования зависимости расчетной величины отношения интенсивностей спектральных линий  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$  от молярной доли  $\text{CO}_2$  и газоразбавителя, выбора оптимального интервала усреднения показаний, автоматизации процесса измерений.

Эталонная установка имеет следующие метрологические характеристики:

- Диапазон показаний  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ : от -100 ‰ до +535 ‰,
- Диапазон измерений  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ : от -55 ‰ до -4‰,
- Стандартная неопределенность типа А: 0,02 ‰,
- Стандартная неопределенность типа В: 0,091 ‰,
- Суммарная стандартная неопределенность: 0,093 ‰,
- Расширенная неопределенность,  $U$  ( $k=2$ ,  $P=0,95$ ): 0,19 ‰.

Метрологические характеристики эталонной установки исследованы и подтверждены в международных сличениях CCQM-P175 «Дельта-величина отношения стабильных изотопов углерода в меде».

Разработан проект методики измерений отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  с целью аттестации газовых смесей диоксида углерода в баллонах под давлением.

Результаты работы реализованы в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» – эталонная установка для определения изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода включена в комплекс аппаратуры Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2016.

Результаты исследований позволили создать средства поверки и калибровки – стандартные образцы изотопного состава углерода, представляющие собой газовые смеси диоксида углерода в баллонах под давлением, которые необходимы для развития отечественного парка аналитических приборов определения изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода.

## **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В НАУЧНЫХ ЖУРНАЛАХ, ВХОДЯЩИХ В ПЕРЕЧЕНЬ ВАК**

1. L. A. Konopel'ko, Ya. K. Chubchenko et.al. Metrological problems of gas analyzers based on wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy. *Optics and Spectroscopy*, 2015, Volume 118, Issue 6, pp 1017–1022, doi: 10.1134/S0030400X15060120
2. Ya. K. Chubchenko, L. A. Konopel'ko, Features of determining the isotope composition of carbon in gaseous, liquid, and solid media. *Measurement Techniques*, 2017, Volume 60, No. 6 pp 638-642, doi 10.1007/s11018-017-1248-6
3. Чубченко Я.К., Конопелько Л.А. Разработка стандартных образцов изотопного состава углерода нового типа. *Измерительная техника*, 2017, выпуск № 12, с. 50 – 53

### **Другие публикации:**

1. L. Konopelko, V. Beloborodov, I. Chubchenko, D. Rumiantsev. Features and problems of metrological traceability of gas mixtures using UV absorption, FTIR, and CRD spectroscopy. 18th International Congress of Metrology, 16002 (2017). <https://doi.org/10.1051/metrology/201716002>
2. L. A. Konopel'ko, Ya. K. Chubchenko et.al. Problems of Perfecting and Metrological Assurance of Laser Gas Analyzers. 16th International Conference «LASER OPTICS 2014», DOI: 10.1109/LO.2014.6886390
3. A. Grishkanich, Y. Chubchenko et.al. SRS-lidar for  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotopes measurements environmental and food. Proc. SPIE 10423, Sensors, Systems, and Next-Generation Satellites XXI, 104231S (29 September 2017), doi: 10.1117/12.2280016
4. A. P. Zhevlakov, Y. K. Chubchenko et.al. “Monitoring and localization hydrocarbon and sulfur oxides emissions by SRS-lidar”, Proc. SPIE 10431, Remote Sensing Technologies and Applications in Urban Environments II, 104310Y (6 October 2017); doi: 10.1117/12.2280012

5. Чубченко Я.К., Конопелько Л.А. Использование метода определения изотопного состава углерода для обнаружения фальсификации пищевых продуктов. Сборник трудов конференции «Шестая всероссийская научно-практическая конференция «Измерения в современном мире - 2017», Санкт-Петербург, 2017, стр. 68-69

6. A. Grishkanich, Y. Chubchenko et.al. SRS-sensor  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotopes measurements for detecting Helicobacter Pylori. Proc. SPIE 10488, Optical Fibers and Sensors for Medical Diagnostics and Treatment Applications XVIII, 104881A (14 February 2018), doi: 10.1117/12.2295927

#### **Цитируемая литература:**

1. ГОСТ 31714-2012 «Соки и соковая продукция. Идентификация. Определение стабильных изотопов углерода методом масс-спектрометрии»
2. ГОСТ Р 55460-2013 «Продукция алкогольная. Идентификация. Метод определения отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  диоксида углерода в игристых винах и напитках брожения»
3. Chey W. et al. Practice Parameters Committee of the American College of Gastroenterology (2007). American College of Gastroenterology Guideline on the Management of Helicobacter pylori Infection. Am J Gastroenterol. 102 (8) p. 1808–1825
4. Э. М. Галимов и др. Идентификация географического места происхождения наркотических веществ на основе изотопного анализа углерода и азота. Масс-спектрометрия 1(1), 1 - 8 (2004)
5. D.D. Coleman, "Geochemical Fingerprinting: Identification of Storage Gas Using Chemical and Isotopic Analysis," Underground Storage of Natural Gas - Theory and Practice, M. R. Tek (editor), Gulf Publishers, 1989
6. J. P. Jasper, B.J. Westenberger, J.A. Spencer, L.F. Buhse, and M. Nasr, "Stable Isotopic Characterization of Active Pharmaceutical Ingredients," Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, Volume 35, Issue 1, April 2004, Pages 21-30
7. Saudan C. et al. Testosterone and doping control. Br J Sports Med, 2006, 40, p. 21
8. Prosenjit Ghosh, Willi A. Brand. Stable isotope ratio mass spectrometry in global climate change research. International Journal of Mass Spectrometry 228 (2003) 1–33
9. Willi A. Brand et al. Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem., 2014, 86(3), Pages 425–467
10. ГОСТ 8.578-2014 Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах. Стандартиформ, М., 2014, с.14
11. ИСО 6142:2001 Анализ газов. Приготовление газовых смесей для калибрования. Гравиметрический метод (ISO 6142:2001 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method)
12. X.-F. Wen et al. Evaluating calibration strategies for isotope ratio infrared spectroscopy for atmospheric  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$  measurements. Atmos. Meas. Tech., 6, 1491–1501, 2013