

Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева"

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»

диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Конопелько Леонид Алексеевич

Санкт-Петербург

2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Методы и средства измерений	12
1.1. Метод изотопной масс-спектрометрии	12
1.2. Метод изотопной инфракрасной спектроскопии	17
1.3. Сравнение методов и средств измерений	21
1.4. Измеряемая величина	23
1.5. Выводы	25
Глава 2. Средства поверки и калибровки	26
2.1. Существующие средства поверки и калибровки	26
2.2. Разработка эффективных средств поверки и калибровки	29
2.3. Цепь метрологической прослеживаемости	30
2.4. Метрологические и технические требования к разрабатываемым средствам поверки и калибровки	31
2.5. Выводы	35
Глава 3. Разработка и реализация эталонной установки	37
Выводы	49
Глава 4. Исследование метрологических характеристик эталонной установки ..	50
4.1. Исследование градуировочной характеристики	50
4.2. Выбор оптимального режима усреднения показаний	52
4.3. Разработка схемы подачи газовых смесей	54

4.4. Зависимость СКО результатов измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от молярной доли CO_2 . .	58
4.5. Зависимость показаний $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от молярной доли CO_2	60
4.6. Зависимость показаний $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от газа-разбавителя	70
4.7. Бюджет неопределенности	75
4.8. Выводы	78
Глава 5. Результаты международных сличений	80
Глава 6. Изготовление эффективных средств поверки и калибровки	84
Глава 7. Разработка проекта методики измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ с целью аттестации газовых смесей диоксида углерода в баллонах под давлением	92
Заключение	93
Список литературы	95
Приложения	99

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В последние десятилетия важной задачей в области экологии, медицины, энергетики, криминалистики, фармацевтики, геохимии, пищевой промышленности является определение изотопного состава углерода.

В Европе и Северной Америке метод активно используется для выявления фальсификации, контроля качества и идентификация происхождения таких продуктов питания, как соки, детское питание, алкогольные напитки, оливковое масло, мед, сыр, говядина. В Российской Федерации утверждены стандарты по идентификации соков [1], соковой и алкогольной продукции [2].

В медицине все большую роль начинают играть изотопные методы анализа, такие как метод обнаружения язвенной болезни с помощью изотопного дыхательного теста. Данный дыхательный тест 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 в фармацевтике 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 количественно оценить влияние физических, биологических, антропогенных процессов на содержание CO_2 в атмосфере, поэтому метод играет важную роль в экологии [8].

Таким образом, определение изотопного состава углерода позволяет решать множество практических задач, представленных в таблице 1.

Таблица 1. Области применения анализа изотопного состава углерода.

Область применения	Пример среды	Цель измерений	Нормативные документы, статьи
Экология	Атмосферный воздух	Изучение геохимического цикла углерода	[8]
Медицина	Выдыхаемый человеком углекислый газ	Обнаружение язвенной болезни	[3]
	Стероиды в моче человека	Допинг-контроль	[7]
Энергетика	Природный газ	Определение месторождения и качества	[5]
	Нефтепродукты		
Пищевая промышленность	Соки	Контроль качества и идентификация происхождения	[1], [2], [9-15]
	Алкогольные напитки		
	Оливковое масло		
	Мед		
	Сыр		
	Говядина		
Криминалистика	Наркотические вещества	Идентификация происхождения	[4]
Фармацевтика	Медикаменты	Контроль качества	[6]
Геохимия	Осадочные горные породы	Изучение истории климата	[16]

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 отношений 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 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 суммарную 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 газа-разбавителя и молярной доли CO_2 , 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 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, приготавливаемых из чистых газов $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ и 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 газа-разбавителя и молярной доли CO_2 ,
- 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 внутривибраторного 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».

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.

Публикации

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

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

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

В настоящее время существует два основных метода определения изотопного состава углерода: метод изотопной масс-спектрометрии (далее – ИМС) и метод изотопной инфракрасной спектроскопии (далее – ИИКС). Рассмотрим каждый из них подробнее.

1.1. Метод изотопной масс-спектрометрии

Традиционно используемые в области химического анализа веществ разновидности масс-спектрометров, такие как квадрупольный, времяпролетный и масс-спектрометр с ионной ловушкой не обеспечивают необходимую для изотопного анализа точность измерений [18]. Поэтому в рамках изотопного анализа легких элементов, таких как углерод, водород, кислород, азот и сера используется мультиколлекторный магнитный секторный масс-спектрометр, также известный как изотопный масс-спектрометр. Основы метода ИМС разработаны американским ученым Альфредом Нир в 1930-х годах. Первые ИМС располагались в нескольких университетских лабораториях и были очень сложны в техническом обслуживании [19]. Наибольшее распространение ИМС получили в начале 1980-х, когда появились коммерческие образцы ИМС под управлением компьютера.

Структурная схема изотопного масс-спектрометра изображена на рисунке 1.

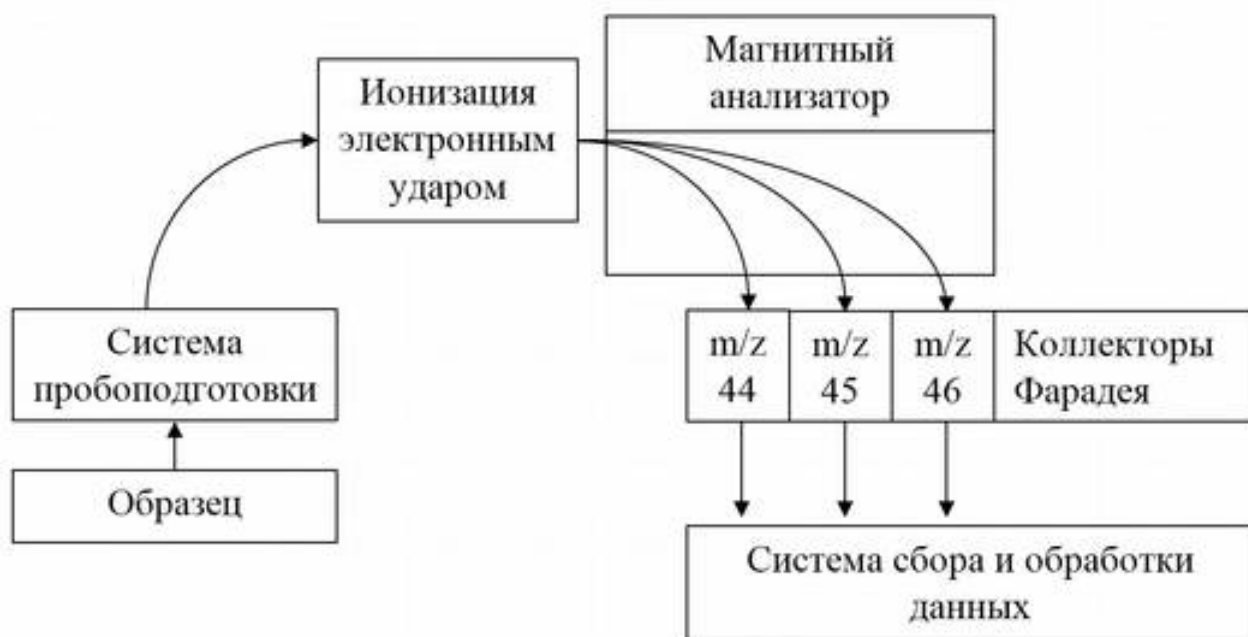


Рисунок 1. Схема изотопного масс-спектрометра.

Сущность метода ИМС заключается в разделении ионизированных молекул по их массам за счет воздействия электромагнитного поля. В состав ИМС входят: система пробоподготовки, ионный источник, магнитный секторный анализатор, коллекторная система с несколькими изолированными коллекторами Фарадея, система сбора и обработки данных с компьютерным управлением.

Образец, проходя через систему пробоподготовки, поступает в ионный источник и под действием электронного пучка ионизируется. Система пробоподготовки переводит твердый, жидкий или образец в виде газовой смеси в чистый газ. После фокусировки ионы поступают в магнитный анализатор, где под действием сильного магнитного поля происходит деление на отдельные пучки по отношению массы к заряду. Полученные пучки регистрируются коллекторами Фарадея. Благодаря одновременной регистрации ионных токов изотопный масс-спектрометр позволяет измерять отношения изотопов с высокой точностью и прецизионностью, требуемой для измерений природных отношений изотопов.

В настоящее время имеют место две разновидности ввода образца в ионный источник: система двойного напуска газа (Dual Inlet) и система измерений в непрерывном потоке газа-носителя (Continuous Flow) [18]. Система двойного напуска газа позволяет измерять содержание изотопов только в чистом газе. Система представляет из себя совокупность емкостей переменного объема, регулирующих давление газа, стальных капилляров, предотвращающих фракционирование изотопов и клапана переменных направлений, позволяющего сравнивать сигналы, полученные от образца и эталонного чистого газа.

Для измерений содержания изотопов в газовых смесях, жидких и твердых образцах используется система измерений в непрерывном потоке газа-носителя с дополнительными устройствами пробоподготовки: элементный анализатор (твердые и жидкие среды), газовый хроматограф (газовые среды), пиролизатор (твердые среды), ВЭЖХ система (жидкие среды), предконцентратор (газовые среды – метан в воздухе), устройства выделения CO_2 в реакциях с кислотами (твердые среды - карбонаты). Остановимся на этих системах более подробно.

Для анализа твердых и нелетучих жидких образцов используется элементный анализатор (EA). Основная схема анализа представлена на Рисунке 2.



Рисунок 2. Схема анализа твердых образцов с помощью системы «элементный анализатор – изотопный масс-спектрометр» (EA-IRMS).

В начале анализа часть образца взвешивается и помещается в оловянную или серебряную емкость. С помощью автосэмплера емкость с образцом попадает в окислительную камеру, где происходит сгорание образца в токе кислорода с образованием NO_x , CO_2 , SO_2 и H_2O . Продукты сгорания в потоке гелия поступают в восстановительную камеру, где оксиды азота преобразуются в N_2 и O_2 с последующим удалением кислорода. Далее в химической камере из пробы удаляется вода и в газовом хроматографе происходит разделение CO_2 и N_2 . После этого чистый CO_2 поступает в ионный источник. Измерения содержания изотопов выполняются за счет сравнения сигналов, полученных от образца и эталонного чистого газа - CO_2 . Поэтому наиболее точные результаты получаются, когда образец и эталонный газ имеют максимально близкое содержание изотопов, а также время между измерениями минимально. Поэтому поступающие в ионный источник потоки анализируемого и эталонного газа быстро чередуются с помощью интерфейса пневматических клапанов.

Для анализа жидких образцов используется система «жидкостной хроматограф – изотопный масс-спектрометр» (LC-IRMS). Основная схема анализа представлена на Рисунке 3.



Рисунок 3. Схема анализа жидких образцов с помощью системы «жидкостной хроматограф – изотопный масс-спектрометр» (LC-IRMS).

Образец окисляется на выходе жидкостного хроматографа, затем проходит очистку от H_2O , O_2 , Ag и продуктов окисления и поступает в ионный источник через интерфейс пневматических клапанов.

Для анализа газовых смесей используется система «газовый хроматограф – изотопный масс-спектрометр» (GC-IRMS). Основная схема анализа представлена на Рисунке 4.



Рисунок 4. Схема анализа газообразных образцов – газовых смесей с помощью системы «газовый хроматограф – изотопный масс-спектрометр» (GC-IRMS).

Газовый хроматограф выполняет разделение смеси на компоненты, после чего анализируемый компонент поступает в окислительную камеру. Камера представляет собой алюминиевую трубку, содержащую три витые проволоки, изготовленные из меди, никеля и платины. Образец сжигается при повышенной температуре с образованием CO , NO_x , и H_2O . Продукты сгорания поступают в восстановительную камеру, где оксиды азота преобразуются в N_2 и O_2 с последующим удалением кислорода. Далее в химической камере из пробы удаляется вода. Поступающие в ионный источник потоки анализируемого и эталонного газа быстро чередуются с помощью интерфейса пневматических клапанов.

1.2. Метод изотопной инфракрасной спектроскопии

Методы ИИКС являются разновидностью традиционных методов инфракрасной спектроскопии, но имеют более высокую чувствительность и избирательность. Это достигается использованием методов и средств, описание которых будет представлено ниже.

Разновидности существующих на данный момент методов ИИКС и соответствующих средств измерений представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Разновидности метода ИИКС.

Метод ИИКС	Пример средства измерений
Лазерная абсорбционная инфракрасная спектроскопия (LAS)	Thermo Fisher Scientific Delta Ray
Инфракрасная Фурье спектроскопия (FTIR)	Ecotech FTIR Isotope analyser
Спектроскопия с неаксиальным вводом излучения в резонатор (OA-ICOS)	LGR CCIA-38
Спектроскопия затухания излучения в резонаторе (CRDS)	Picarro G2131-i

Сущность методов ИИКС заключается в определении изотопного состава углерода по инфракрасному спектру поглощения образца. Пример спектра представлен на рисунке 5.

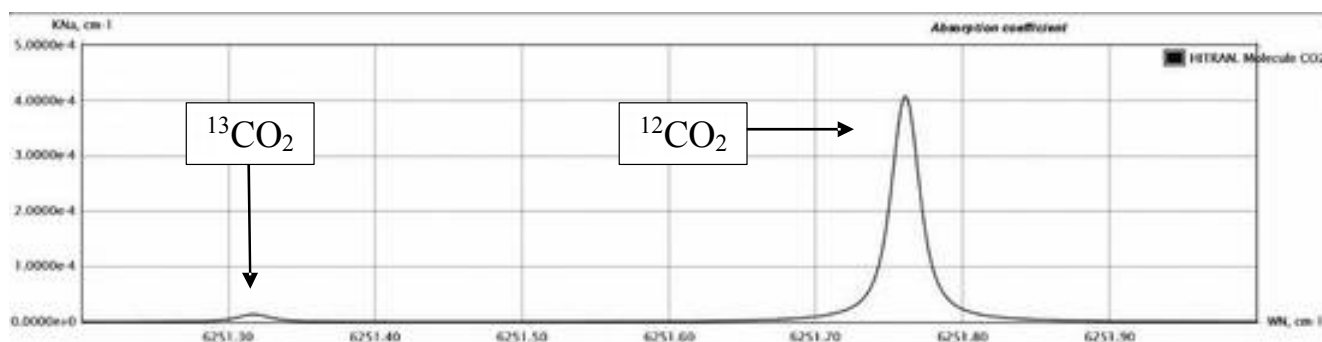


Рисунок 5. Спектр поглощения CO_2 при естественном отношении изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и давлении 0,18 атм. Линии поглощения $^{12}\text{CO}_2$ R(36) и $^{13}\text{CO}_2$ R(12). Моделирование выполнено с помощью базы данных Hitran. Параметры моделирования: температура 296 К, давление 0,18 атм, контур линии – функция Фойгхта.

Наибольшей чувствительностью обладает метод, основанный на спектроскопии затухания излучения в резонаторе (далее – СЗИР) [17]. Сущность метода заключается в определении концентраций $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ в образце по времени затухания лазерного излучения в оптическом резонаторе высокой добротности. Простейшая схема изотопного СЗИР-анализатора изображена на Рисунке 6.

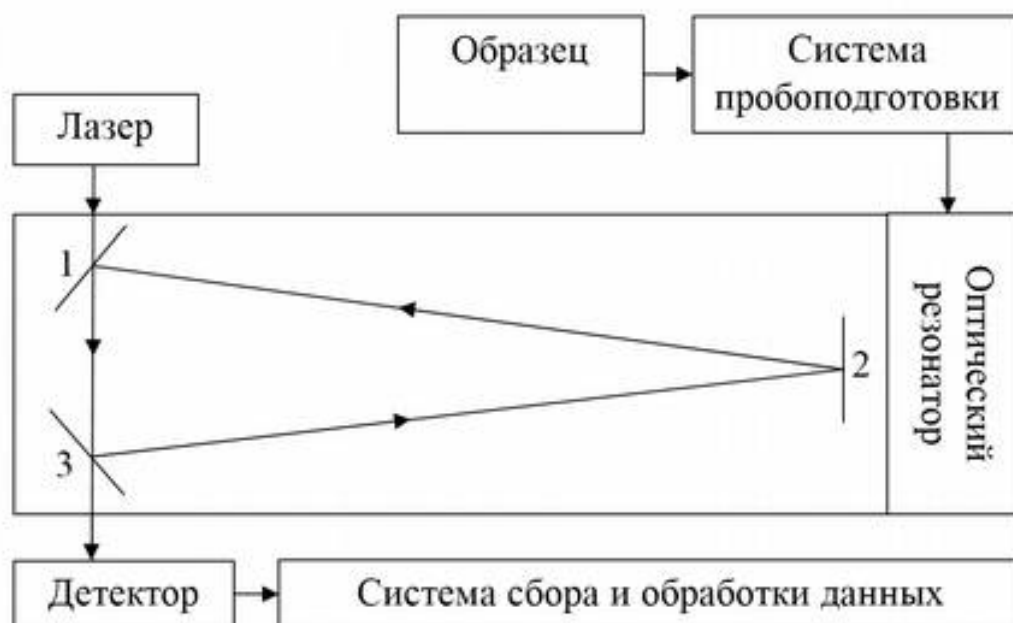


Рисунок 6. Схема изотопного СЗИР-анализатора.

В состав изотопного СЗИР-анализатора входят: система пробоподготовки, оптический резонатор, перестраиваемый полупроводниковый лазер, фотодетектор, система сбора и обработки данных с компьютерным управлением. Оптический резонатор представляет из себя систему зеркал (1, 2, 3) с высоким коэффициентом отражения – порядка 99,995% [20], расположенную в кювете.

СЗИР-анализатор переходит в режим измерений в течении часа после включения, причем действия, связанные с настройкой прибора, отбором газовой пробы выполняются без участия оператора. Измерения выполняются в автоматическом режиме с интервалом в 1 секунду.

Исследуемый твердый или жидкий образец сжигается в системе пробоподготовки. Полученная смесь $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ очищается от примесей, разбавляется азотом до требуемых концентраций и поступает в оптический резонатор, представляющий из себя систему зеркал (1, 2, 3) с высоким коэффициентом отражения (порядка 99,995%). Лазерное излучение, поглощаемое $^{12}\text{CO}_2$ или $^{13}\text{CO}_2$, поступает в резонатор. Малая часть излучения (порядка 0,005%) проходит сквозь зеркало 3 и регистрируется фотодетектором. Остальная часть излучения отражается и попадает на зеркала 2, 1, 3 и так далее. Оптическая длина пути составляет десятки километров. После выключения лазера излучение постепенно затухает. Время затухания обратно пропорционально показателю поглощения излучения. Спектр поглощения регистрируется за счет перестройки длины волны лазера и измерения времени затухания на каждой длине волны.

Таким образом, высокая чувствительность достигается благодаря оптической длине пути порядка нескольких десятков километров. Избирательность – благодаря низкому давлению в резонаторе (порядка 0,18 атм), при котором перекрывание линий отдельных изотопологов значительно меньше, чем при атмосферном давлении. Для пояснения приведем спектр поглощения CO_2 при естественном отношении изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и давлении 1 атм (Рисунок 7) и сравним его с ранее приведенным спектром при давлении 0,18 атм (Рисунок 6).

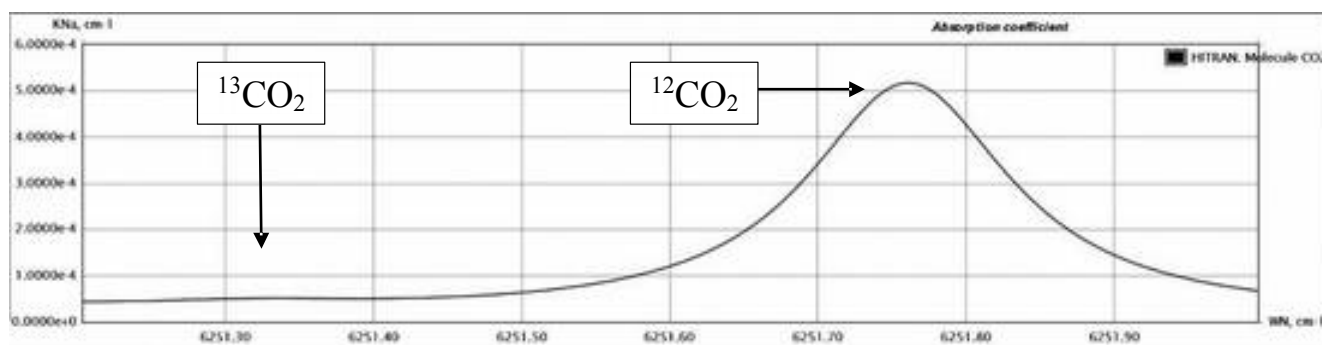


Рисунок 7. Спектр поглощения CO_2 при естественном отношении изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и давлении 1 атм. Линии изотопологов $^{12}\text{CO}_2$ R(36) и $^{13}\text{CO}_2$ R(12). Моделирование выполнено с использованием базы данных Hitran. Параметры моделирования: температура 296 К, давление 1 атм, контур линии – функция Фойгхта.

Анализ спектра на Рисунке 7 показывает, что при атмосферном давлении линии поглощения изотопологов $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ перекрываются, потому что имеют значительно большую полуширину по сравнению с низким давлением, расположены близко друг к другу и отличаются на два порядка по интенсивности. При давлении 0,18 атм взаимное перекрывание линий существенно ниже.

Анализ газообразных образцов – газовых смесей диоксида углерода в диапазоне молярной доли 100 – 4000 млн⁻¹ выполняется без дополнительной пробоподготовки. Для анализа газообразных образцов – чистых газов требуется разбавление. Для анализа твердых и нелетучих жидких образцов используется схема, представленная на Рисунке 8. Образец поступает в модуль для сжигания, где окисляется при высокой температуре до CO_2 . Интерфейс Liason предназначен для доставки продуктов сгорания в анализатор.

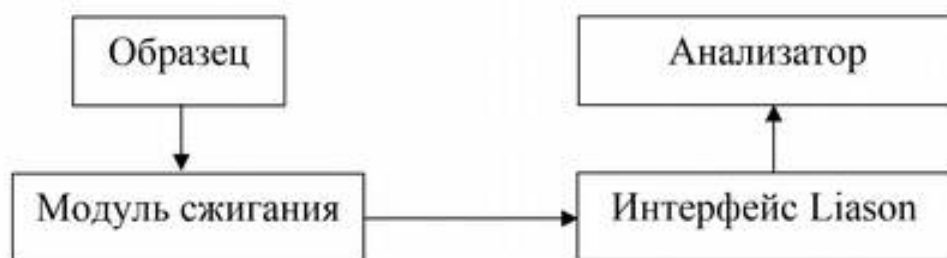


Рисунок 8. Схема анализа твердых образцов с помощью системы «модуль сжигания – изотопный СЗИР-анализатор» (CM-CRDS).

1.3. Сравнение методов и средств измерений

Проанализируем сильные и слабые стороны методов и средств измерений для определения изотопного состава углерода на примере изотопного масс-спектрометра Delta V Advantage и инфракрасного анализатора Picarro G2131i.

Характерные значения СКО при измерении изотопного состава углерода на Delta V Advantage и Picarro G2131i представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Метод	Пробоподготовка	Схема пробоподготовки	СКО, ‰	Литературный источник
ИМС	Отсутствует (Dual Inlet)	Отсутствует	0,006-0,02	[21]
	Присутствует (Continuous Flow)	EA-IRMS	0,2	[22]
		LC-IRMS	0,1-0,5	[22]
		GC-IRMS	0,04-0,2	[23]
ИИКС	Отсутствует	Отсутствует	0,05-0,25	[24]
	Присутствует	CM-CRDS	0,2 - 0,3	[25], [26]

Характерные значения массы, размеров и стоимости ИМС Delta V Advantage и ИИКА Picarro G2131i представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Параметр сравнения	ИМС	ИИКС
Ориентировочная стоимость, \$	Базовый прибор 251 388	Базовый прибор 122 265
	Система двойного напуска 90 138	Модуль сжигания 36 100
	Элементный анализатор 127 226	
	Газовый хроматограф 49 342	
Размеры, см	87x93x85	43x18x45
Масса, кг	300	28
Мощность, Вт	6 000	260

Таким образом, ИМС являются высокоточными приборами, имеющими большое количество устройств пробоподготовки и возможность одновременного определения изотопного состава С, О, N, H, S в различных химических соединениях. Однако для ИМС характерны высокая стоимость, большие массогабаритные параметры и высокая потребляемая мощность. Для ИИКА характерна более низкая по сравнению с ИМС точность выполнения измерений и отсутствие возможности одновременного определения изотопного состава С, О, N, H, S. Однако ИИКА являются недорогими, компактными приборами, для которых характерна низкая трудоемкость выполнения газового анализа и оперативность.

1.4. Измеряемая величина

Определяемой характеристикой изотопного состава углерода является рекомендуемая IUPAC [19] 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 в образце P,

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

$N(^{13}\text{C})_{\text{P}}$ – число изотопов ^{13}C в образце P,

$N(^{12}\text{C})_{\text{P}}$ – число изотопов ^{12}C в образце P,

$R(^{13}\text{C}, ^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}$ – отношение изотопов 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. Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, как правило, приводятся в ‰. Для обозначения отношения изотопов $R(^{13}\text{C}, ^{12}\text{C})$ допускается использовать запись $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

Диапазоны и показатели точности, характерные для основных областей измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ приведены в таблице 5. Анализ таблицы 5 показывает, что установка ИИКА+система пробоподготовки применима для решения большинства представленных задач. Однако ИИКА особенно удобны для изотопного анализа углерода в смесях диоксида углерода в сфере экологии и медицины.

Таблица 5. Диапазон и расширенная неопределенность измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в зависимости от области применения.

Цель выполнения измерений	Диапазон измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	Расширенная неопределенность измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (при коэффициенте охвата $k=2$)	Литературный источник
Изучение геохимического цикла углерода	от -9 ‰ до -7,5 ‰	0,1 ‰	[16]
Определение месторождения газа, определение источника газа (биометан)	от -109 ‰ до -7 ‰	0,1-1,5 ‰	[5]
Обнаружение язвенной болезни	от -15 ‰ до -30 ‰	1,0-2,0 ‰	[3]
Выявление фальсификации продуктов питания	от -5 ‰ до -30 ‰	0,2-0,5 ‰	[1], [2], [9-15]
Определение месторождения и качества нефти	от -20 ‰ до -35 ‰	0,2-0,4 ‰	[27]
Допинг-контроль	от -17 ‰ до -28 ‰	1,0-3,0 ‰	[7]
Контроль качества медикаментов	от -10 ‰ до -30 ‰	0,2-0,5 ‰	[6]
Идентификация места происхождения наркотических веществ	от -25 ‰ до -40 ‰	0,2-0,5 ‰	[4]

1.5. Выводы

Анализ диапазонов и требуемой точности выполнения измерений изотопного состава углерода показал, что изотопные инфракрасные анализаторы с системой пробоподготовки применимы для решения большинства актуальных задач. Анализ существующих методов и средств измерений показал, что благодаря компактности, невысокой стоимости, широкому рабочему температурному диапазону, высокой точности, возможности выполнения измерений вне лаборатории и без участия оператора изотопные инфракрасные анализаторы являются предпочтительными [30] для решения актуальных задач изотопного анализа углерода в смесях диоксида углерода в сфере экологии и медицины.

ГЛАВА 2. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ И КАЛИБРОВКИ

2.1. Существующие средства поверки и калибровки

Для поверки и калибровки изотопных масс-спектрометров используются стандартные образцы $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, рекомендуемые IUPAC [19]. Они представляют из себя твердые (карбонат кальция, целлюлоза, глюкоза, сахароза, полиэтилен, кофеин, глутаминовая кислота), жидкие (нефть, этанол), газообразные (диоксид углерода) стандартные образцы изотопного состава углерода. В случае с жидкими и твердыми образцами необходимо использовать указанные выше устройства пробоподготовки. Номенклатура и значения отношения изотопов $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ стандартных образцов приведены в таблице 6.

Таблица 6. Стандартные образцы $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$.

Наименование	Состав	Значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, ‰	Неопределенность $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, оцениваемая по типу А, ‰
NBS 19	Известняк	+1,95	-
LSVEC	Карбонат лития	-46,6	-
NBS 18	Карбонатит	-5,01	0,03
NBS 22	Нефть	-30,03	0,05
NIST 8562	Диоксид углерода	-3,72	0,03
NIST 8563	Диоксид углерода	-41,59	0,06
NIST 8564	Диоксид углерода	-10,45	0,03
NARCIS I	Диоксид углерода	-8,55	0,02
NARCIS II	Диоксид углерода	+1,923	0,003
USGS24	Графит	-16,05	0,04
USGS40	Глутаминовая кислота	-26,39	0,04

Наименование	Состав	Значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, ‰	Неопределенность $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, оцениваемая по типу А, ‰
USGS41	Глутаминовая кислота	+37,63	0,05
IAEA-CO-1	Карбонат кальция	+2,49	0,03
USGS42	Человеческий волос	-21,09	0,1
USGS43	Человеческий волос	-21,28	0,1
IAEA-CH-3	Целлюлоза	-24,72	0,04
IAEA-CH-6	Сахароза	-10,45	0,03
IAEA-CH-7	Полиэтилен	-32,15	0,05
IAEA-CO-8	Карбонатит	-5,76	0,03
IAEA-CO-9	Карбонат бария	-47,32	0,05
IAEA-600	Кофеин	-27,77	0,04
IAEA-601	Бензойная кислота	-28,81	0,04
IAEA-602	Бензойная кислота	-28,85	0,04
IAEA-309A	Глюкоза	+93,9	1
IAEA-309B	Глюкоза	+535,3	5
IRMM-BCR 656	Этанол	-26,91	0,07
IRMM-BCR 657	Глюкоза	-10,76	0,04
IRMM-BCR 660	Этанол	-26,72	0,09

Первичным эталоном в области анализа изотопов ^{13}C и ^{12}C с 1950-х до 1980-х годов был образец белемнита PDB. Пробоотбор выполнен в 1950-х годах учеными Хайнц Ловенштам и Гарольд Юри во время экспедиции к формации Peedee в Южной Каролине США. По мере совершенствования масс-

спектрометрического анализа стал очевидным основным недостаток образца PDB – его неоднородность в микроскопическом масштабе. Кроме того, объем образца оказался недостаточным - к концу 1970-х годов образец PDB был полностью израсходован. В начале 1980-х годов была разработана новая шкала отношения изотопов углерода «VPDB», реализуемая посредством двух стандартных образцов NBS 19 (известняк) и LSVEC (карбонат лития). Значения отношения изотопов $\delta^{13}\text{C}$ в образцах NBS 19 и LSVEC приняты равными +1,95 и -46,6 ‰ соответственно по международному соглашению [19]. Данные образцы являются «международными эталонами» в соответствии с определением международного словаря метрологии VIM. Значения отношения изотопов $\delta^{13}\text{C}$ для этих образцов установлены по международному соглашению и приводятся без неопределенности. Абсолютные значения содержания изотопов в этих образцах не могут быть измерены с требуемой точностью [19].

Отношение изотопов в образцах LSVEC и VPDB охватывает диапазон наиболее распространенных углеродсодержащих веществ за исключением биогенного метана, который обеднен изотопом ^{13}C больше, чем LSVEC [19]. Карбонат лития LSVEC был приготовлен ученым Х. Свец из университета штата Айова, США первоначально для использования в качестве стандартного образца отношения изотопов лития. Впоследствии оказалось, что отношение изотопов углерода в LSVEC совпадает с отношением изотопов углерода CH_4 в образцах воздуха.

Стандартные образцы, представленные в таблице 6, за исключением NBS 19 и LSVEC, имеют статус вторичных эталонов, то есть служат для передачи величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от первичных эталонов (NBS 19 и LSVEC) средствам измерений.

2.2. Разработка эффективных средств поверки и калибровки

Для поверки и калибровки изотопных инфракрасных анализаторов (далее – ИИКА) самыми удобными средствами являются газовые стандартные образцы. Но существующие газовые образцы использоваться быть не могут, потому что они представляют из себя чистый CO_2 , а анализатор может выполнять измерения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ только в смесях CO_2 с воздухом. Поэтому для поверки и калибровки изотопных инфракрасных анализаторов используются твердые и жидкие стандартные образцы. Однако они дороги и требуют дополнительной пробоподготовки.

Таким образом, стоит задача разработки эффективных средств калибровки и поверки изотопных анализаторов, что обеспечит их широкое использование для задач, представленных в таблице 1.

На сегодняшний день самыми эффективными средствами поверки и калибровки являются стандартные образцы состава веществ – газовые смеси в баллонах под давлением (СОБ) [28]. Однако применение самого точного – гравиметрического метода приготовления [29] таких СОБ не обеспечивает требуемой точности СОБ изотопного состава (ИС). Анализ применения методов аттестации СОБ ИС по газовым, твердым и жидким стандартным образцам $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ показывает возможность достижения необходимых метрологических характеристик.

Погрешность аттестации таких СОБ ИС должна быть не более 0,35 ‰ [40]. Погрешность международных эталонов $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, в среднем, не превышает 0,1 ‰ [19]. Таким образом, погрешность аттестации СОБ ИС наиболее точным методом – методом компарирования должна быть не более 0,33 ‰. Расчет бюджета неопределённости измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ при аттестации СОБ ИС показывает возможность использования СОБ ИС для поставленной задачи.

Быстрое развитие отечественного парка аналитических приборов определения изотопного состава углерода в жидких, твердых и газообразных

средах невозможно без разработки и выпуска нового типа отечественных стандартных образцов – газовых смесей в баллонах под давлением, прослеживаемых к международному эталону VPDB.

2.3. Цепь метрологической прослеживаемости

Разработанная цепь метрологической прослеживаемости ИИКА представлена на рисунке 9.

В качестве средств поверки и калибровки ИИКА предлагается использовать СОБ ИС, которым передается $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от стандартных образцов изотопного состава посредством сличений при помощи компаратора. Расширенная неопределенность измерений (с коэффициентом охвата $k=2$) U не должна превышать значений, указанных на Рисунке 9.

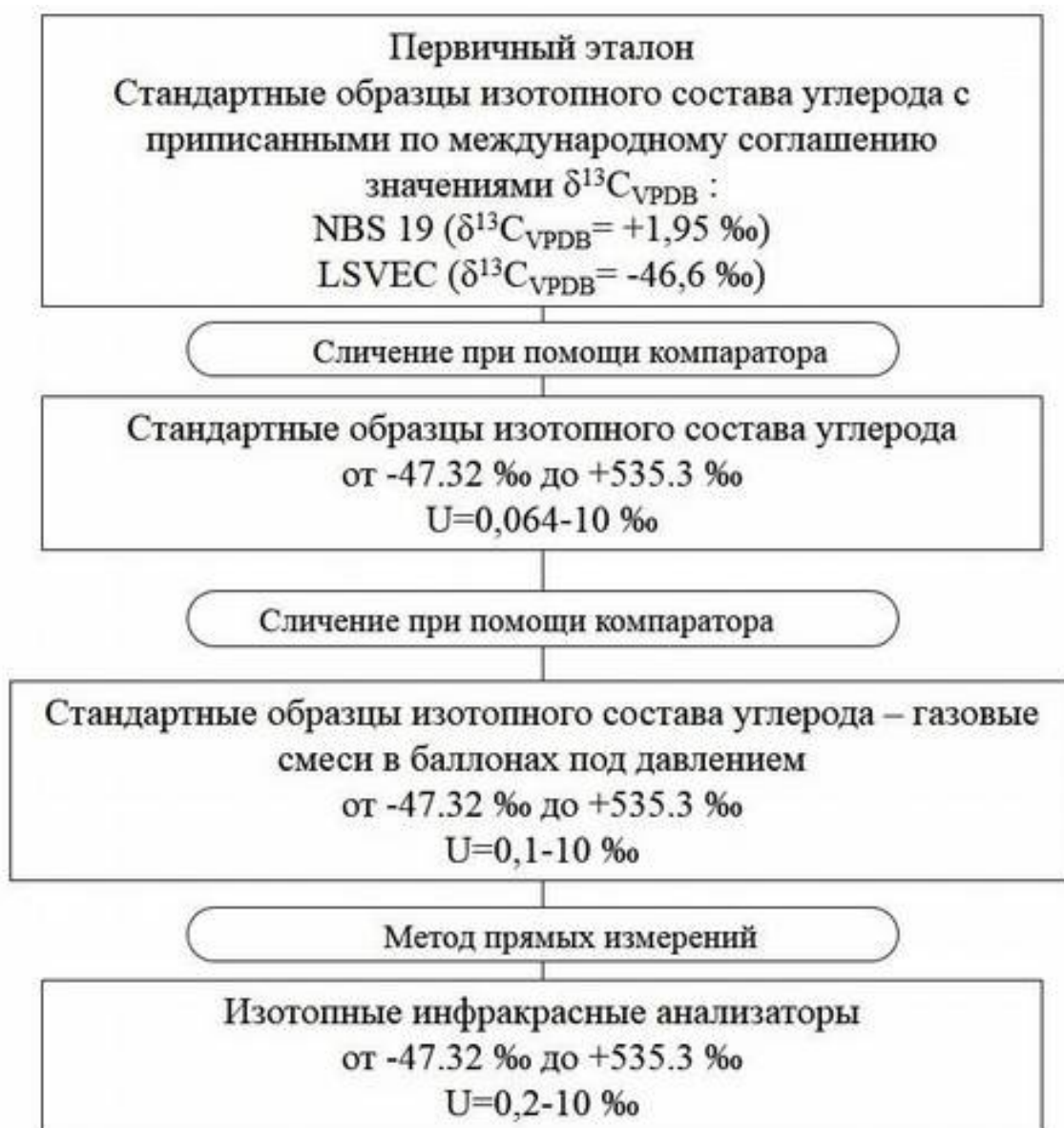


Рисунок 9. Цепь метрологической прослеживаемости ИИКА.

2.4. Метрологические и технические требования к разрабатываемым средствам поверки и калибровки

Разработана цепь приготовления и аттестации СОБ ИС: первичных эталонных газовых смесей (ПЭГС), газовых смесей – эталонов сравнения (ГС-ЭС) и стандартных образцов утвержденного типа состава газовой смеси (ГСО). В качестве газа – разбавителя предложено использовать азот (воздух) газообразный высокой чистоты. Схема приготовления и аттестации эталонных газовых смесей приведена на рисунке 10.

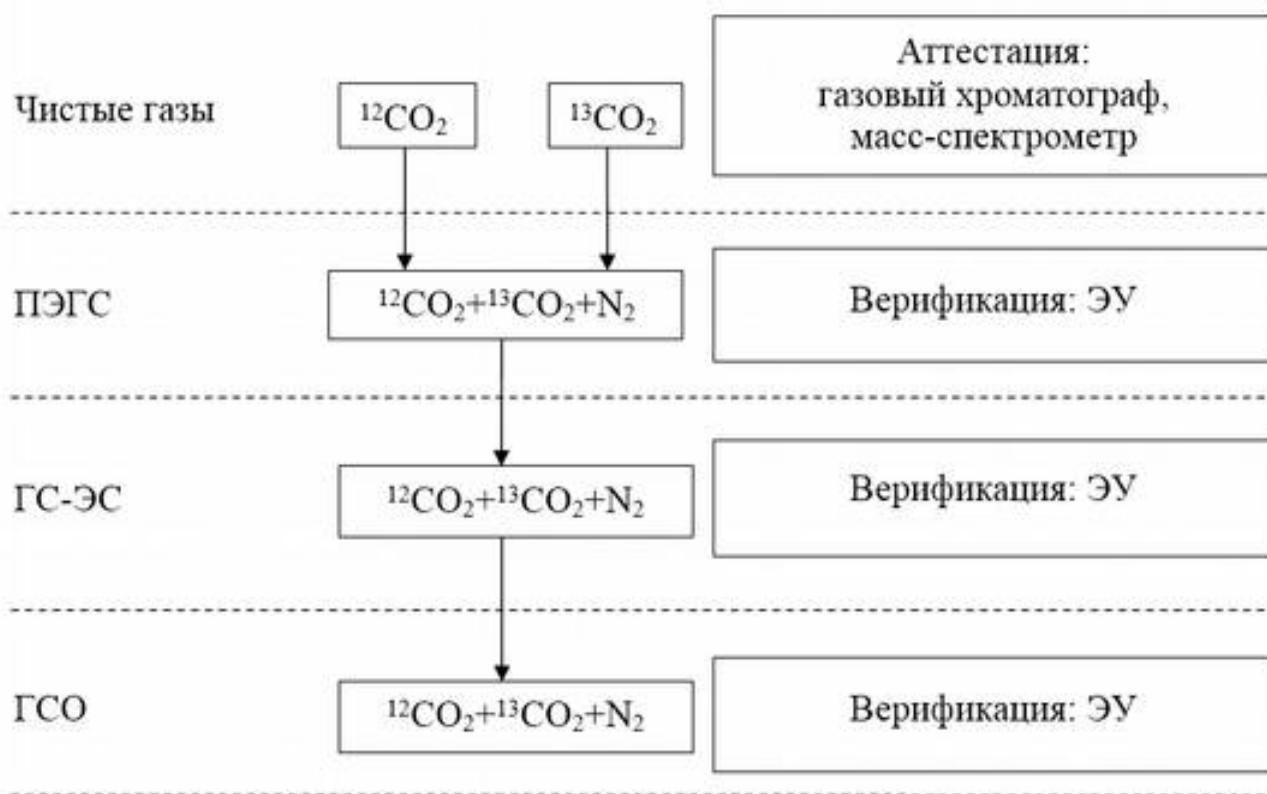


Рисунок 10. Схема приготовления и аттестации СОБ ИС.

Из данной схемы видно, что для верификации и аттестации СОБ ИС требуется эталонная установка (далее – ЭУ), разработка и реализация которой будет описана ниже. Эталонные газовые смеси должны быть изготовлены в диапазоне допустимых номинальных значений молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ и отношения изотопов в соответствии с таблицей 7. Предел допустимого отклонения действительного значения молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ от номинального значения молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ не должен превышать значений, приведенных в таблице 8. Расширенная неопределенность значения молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ изготавливаемых газовых смесей должна соответствовать требованиям, приведенным в таблице 9. Данные требования сформулированы исходя из требований документа [28] и специфики анализа стабильных изотопов углерода.

Таблица 7. Диапазон допускаемых значений молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$.

Компонент	Диапазон допускаемых значений молярной доли компонентов, млн ⁻¹
$^{13}\text{CO}_2$	1-40
$^{12}\text{CO}_2$	100-4000

Таблица 8. Предел допускаемого отклонения действительного значения от номинального значения молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ в зависимости от типа газовой смеси.

Тип газовой смеси	Предел допускаемого отклонения действительного значения молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ от номинального значения молярной доли, %
ПЭГС	1,5
ГС-ЭС	3
ГСО	6

Таблица 9. Расширенная неопределенность значений молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ в зависимости от типа газовой смеси.

Тип газовой смеси	Расширенная неопределенность значений молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$, %
ПЭГС	1,5
ГС-ЭС	3
ГСО	6

На основе выполненного анализа сформулированы метрологические требования к чистым газам, используемым для приготовления эталонных газовых изотопологов $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ (см. таблицу 10), а также технические требования к типам баллонов и их внутреннему покрытию, запорной и запорно-регулирующей арматуры, необходимым для обеспечения однородности состава и стабильности метрологических характеристик газовых смесей (см. таблицу 11).

Таблица 10. Требования к чистым газам.

Основной компонент	Массовая доля основного компонента, не менее, %	Массовая доля примесей, не более, %
$^{12}\text{CO}_2$	99,99	0,01
$^{13}\text{CO}_2$	99	1

Таблица 11. Требования к внутреннему покрытию и запорно-регулирующей арматуре баллонов.

Элементы конструкции баллона	Технические требования
Баллон	Специализированный баллон из алюминия (например, Luxfer)
Внутреннее покрытие	Специализированное покрытие Aculife IV
Запорная и запорно-регулирующая арматура	Нержавеющая сталь (например, Swagelok SS-4BK)

Предварительный расчет бюджета неопределенности измерений $\delta^3\text{C}_{\text{VPDB}}$ при аттестации СОБ ИС, основанный на метрологических характеристиках средств измерений, применяемых в области изотопного анализа углерода приведен в таблице 12.

Таблица 12. Предварительный расчет бюджета неопределенности измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ при аттестации СОБ ИС.

Источник вклада в неопределенность результата измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	Тип	Вклад в суммарную стандартную неопределенность, ‰
Сходимость результатов измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ на ЭУ (при n=4)	А	0,05
Неопределенность $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ стандартных образцов	В	0,1
Пробоподготовка стандартных образцов	В	0,14
Стандартная неопределенность (оценка типа А) результата измерений, u_{0A}		0,05
Стандартная неопределенность (оценка типа В) результата измерений, u_{0B}		0,17
Расширенная неопределённость результата измерений (при k = 2), U_0		0,35

2.5. Выводы

Анализ существующих средств поверки и калибровки изотопного состава углерода показал, что их использование с изотопными инфракрасными анализаторами невозможно без дополнительной, в большинстве случаев достаточно трудоемкой, пробоподготовки.

Разработаны эффективные средства калибровки и поверки изотопных анализаторов, которые представляют из себя газовые смеси изотопного состава углерода в баллонах под давлением. Сформулированы метрологические и технические требования к ним.

Расчет бюджета неопределённости измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ при аттестации СОБ ИС показывает возможность использования СОБ ИС для поставленной задачи.

Для аттестации разработанных средств поверки и калибровки требуется разработка и реализация эталонной установки определения изотопного состава углерода.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА И РЕАЛИЗАЦИЯ ЭТАЛОННОЙ УСТАНОВКИ

Для аттестации разработанных средств поверки и калибровки ИИКА потребовалась разработка и реализация ЭУ определения изотопного состава углерода. Разработанная схема ЭУ представлена на Рисунке 11.



Рисунок 11. Разработанная схема ЭУ для аттестации стандартных образцов изотопного состава углерода – газовых смесей в баллонах под давлением.

Основными элементами ЭУ являются: изотопный СЗИР-анализатор, стандартные образцы изотопного состава углерода для градуировки ЭУ, модуль сжигания, система автоматической подачи газовых смесей, газовые смеси состава $^{12}\text{CO}_2+^{13}\text{CO}_2+\text{N}_2$ для контроля стабильности ЭУ.

В качестве анализатора отношения изотопов $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ выбран анализатор Picarro G2131-i, поскольку он имеет минимальное значение СКО из числа доступных коммерческих анализаторов отношения изотопов $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$. Принцип

действия анализаторов 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. Источником излучения является перестраиваемый полупроводниковый лазер. Лазерное излучение поступает в кювету – резонатор, внутри которой расположено три диэлектрических зеркала с высоким коэффициентом отражения ($> 99.99\%$). В некоторый момент времени лазер выключается (или перестраивается на другую длину волны). Излучение, уже поступившее в кювету – резонатор продолжает отражаться от зеркал, за одним из которых расположен полупроводниковый приемник, который регистрирует малую часть излучения, проходящую сквозь зеркало после каждого отражения. В результате обработки поступающего с приемника сигнала определяется время затухания излучения внутри резонатора. Время затухания обратно пропорционально показателю поглощения излучения. Спектр поглощения регистрируется за счет перестройки длины волны лазера и измерения времени затухания на каждой длине волны. Более наглядно сказанное выше представлено на Рисунке 12 и Рисунке 13.

На Рисунке 12 представлен случай, когда газовая смесь отсутствует в резонаторе или лазер настроен на частоту ν , не поглощаемую исследуемой газовой смесью. Тогда затухание излучения внутри резонатора обусловлено только пропусканием зеркал. Интенсивность излучения внутри резонатора I убывает со временем t по экспоненциальному закону:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1)$$

, где I_0 – начальная интенсивность излучения лазера, τ – время затухания излучения в случае, когда поглощение отсутствует.

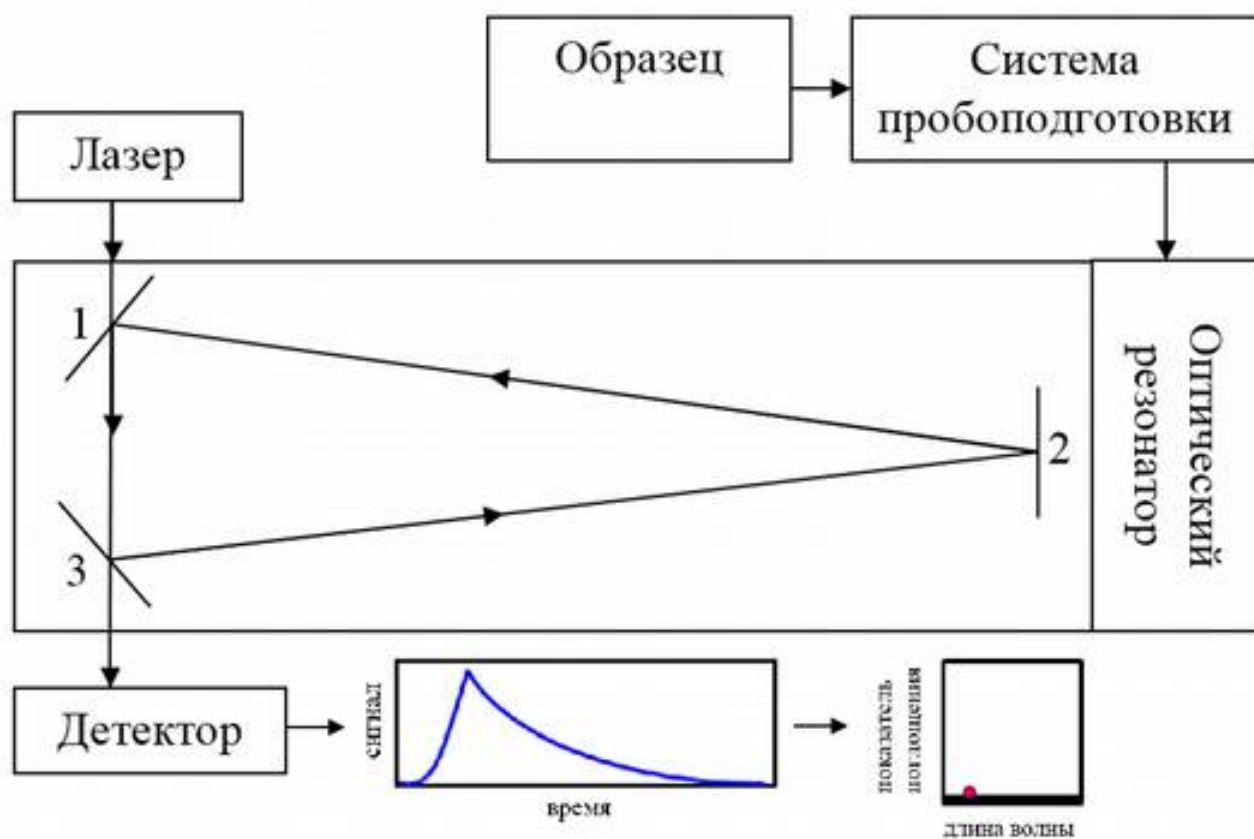


Рисунок 12. Схема регистрации времени затухания излучения в случае, когда поглощение отсутствует.

В общем случае к потерям за счет пропускания зеркал добавляются потери за счет поглощения излучения газовой смесью. Схема регистрации времени затухания излучения в данном случае представлена на Рисунке 13. На основании закона Бугера-Ламберта-Бера и формулы (1) интенсивность излучения I на некоторой частоте ν убывает со временем по экспоненциальному закону:

$$I(t, \nu) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau} - \alpha(\nu)ct} \quad (2)$$

, где $\alpha(\nu)$ – показатель поглощения, c – скорость распространения электромагнитных волн.

Время затухания $\tau'(v)$ показывает как быстро уменьшается интенсивность излучения в кювете при наличии поглощения. Связь времени затухания $\tau'(v)$ с показателем поглощения $\alpha(v)$ отражает формула (3):

$$\frac{1}{\tau'(v)} = \frac{1}{\tau} + \alpha(v)c \quad (3)$$

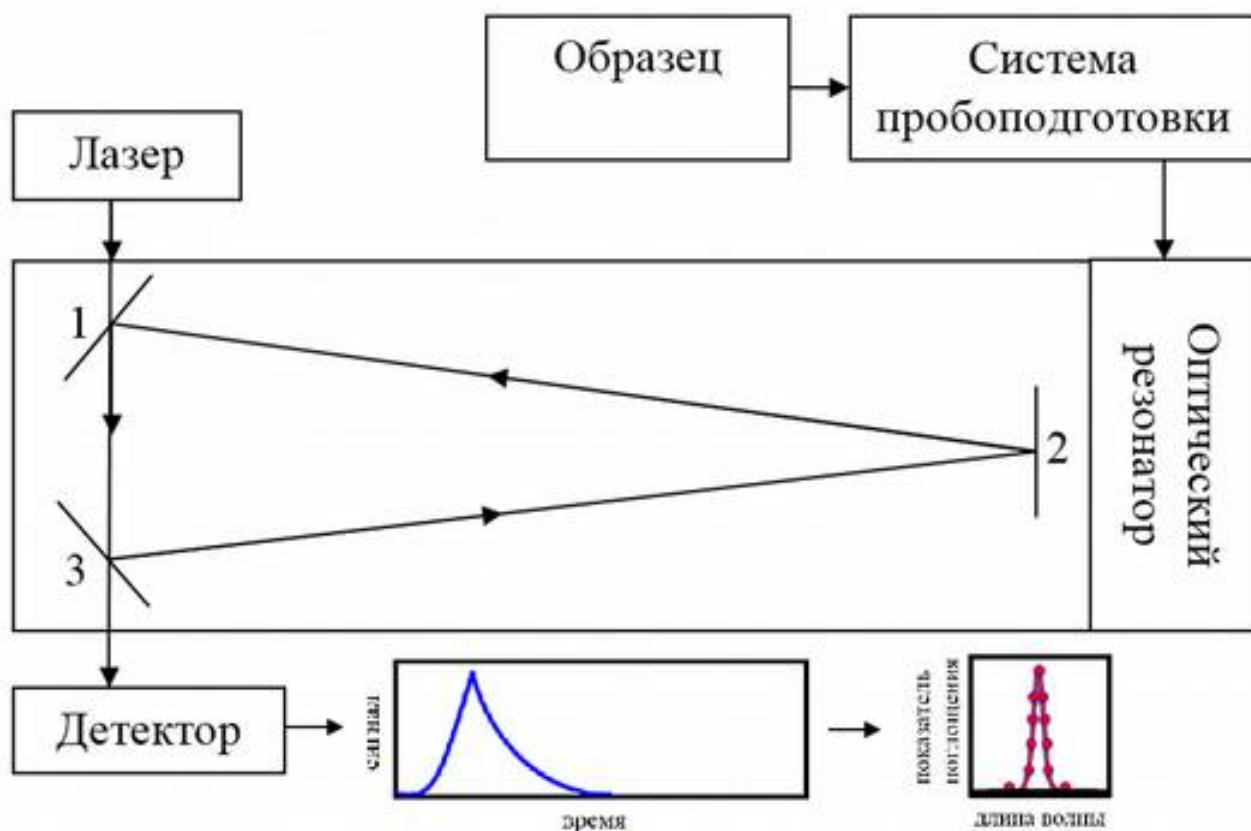


Рисунок 13. Схема регистрации времени затухания излучения в случае, когда имеет место поглощение излучения образцом.

Значение показателя поглощения $\alpha(v)$ может быть получено по формуле:

$$\alpha(v) = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau'(v)} - \frac{1}{\tau} \right)$$

Таким образом, концентрация X исследуемого компонента газовой смеси вычисляется следующим образом:

$$X = \frac{1}{c\sigma(\nu)} \left(\frac{1}{\tau'(\nu)} - \frac{1}{\tau} \right) \quad (4)$$

, где $\sigma(\nu)$ – сечение поглощения. За счет сравнения концентраций $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ делают вывод об изотопном составе углерода в исследуемом образце.

В качестве примера на рисунке 14 приведен регистрируемый спектр поглощения - линии поглощения R(36) 30013 \leftarrow 00001, волновое число максимума 6251,76 cm^{-1} и R(12) 30012 \leftarrow 00001, волновое число максимума 6251,32 cm^{-1} изотопологов $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ соответственно.

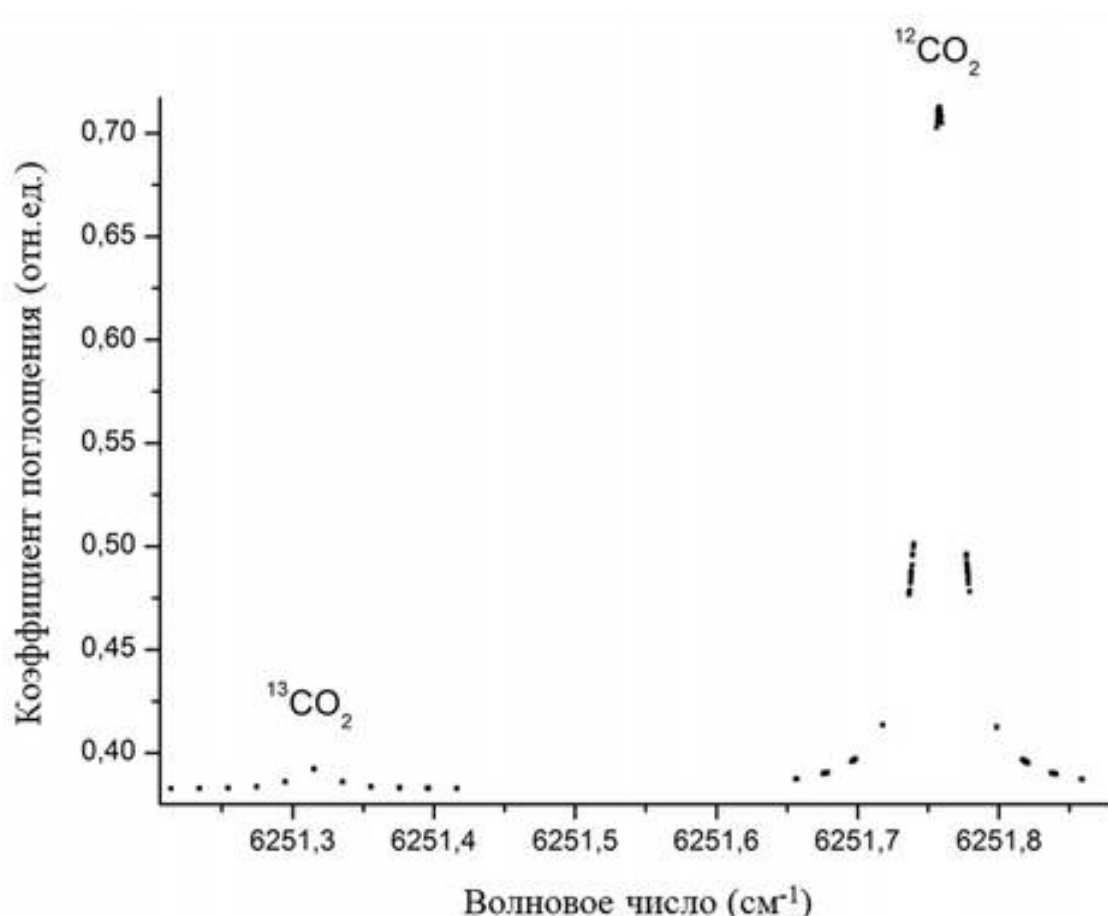


Рисунок 14. Регистрируемый спектр поглощения изотопологов $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ при подаче на анализатор СОБ ИС.

После регистрации поглощения на определенных длинах волн анализатор в автоматическом режиме выполняет моделирование контура целевого компонента

с помощью функции Галатри и на основе поглощения в максимуме вычисляет молярную долю целевого компонента.

Анализатор является стационарным прибором, в состав которого входят: измерительный блок, включающий все аппаратное и аппаратно-программное обеспечение для управления, сбора и передачи данных, внешний вакуумный насос, монитор, клавиатура, компьютерная мышь. Внешний вид СЗИР-анализатора Picarro G2131-i представлен на Рисунке 15.

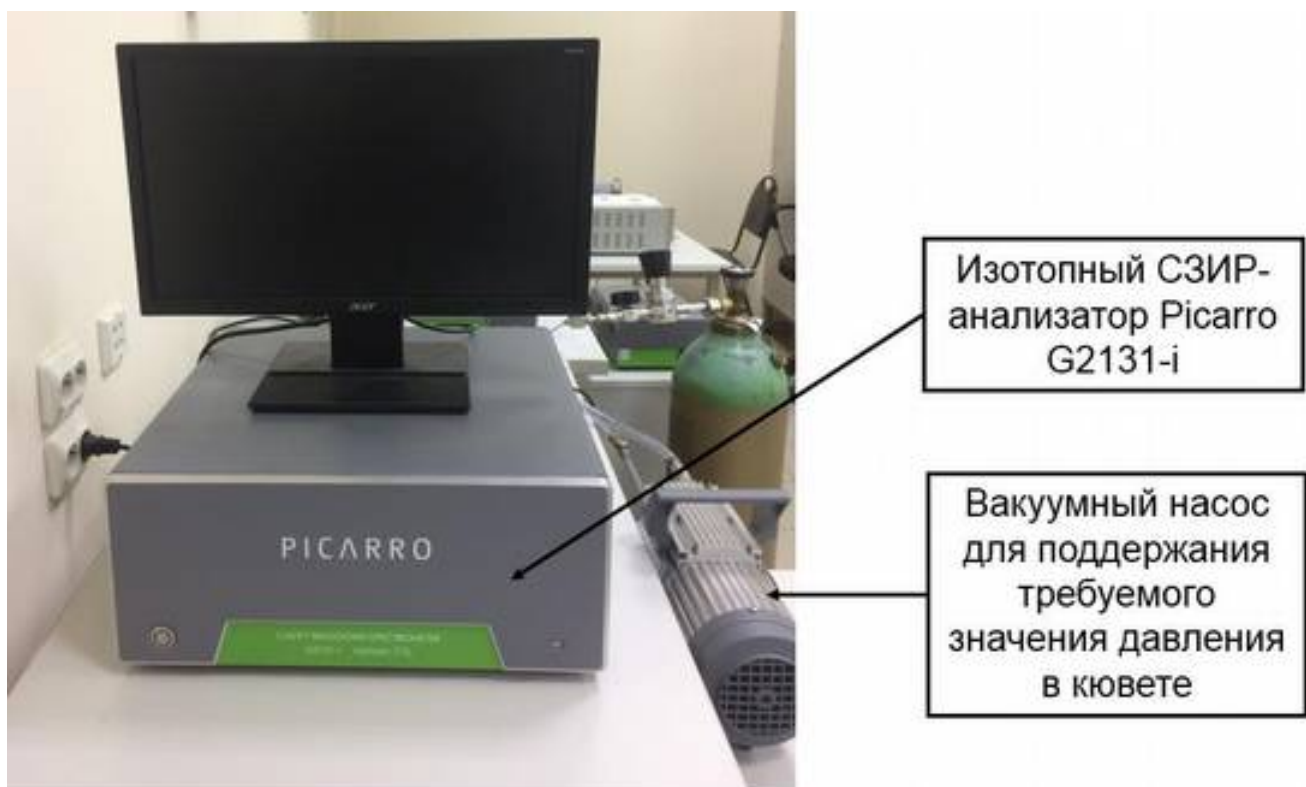


Рисунок 15. Внешний вид анализаторов Picarro G 2131-i.

Внутри измерительного блока расположен источник излучения - перестраиваемый полупроводниковый лазер, блок установки и контроля частоты лазера, кювета - резонатор, система стабилизации температуры и давления в кювете, ПК.

Вакуумный насос необходим для того, чтобы регистрировать спектр при давлении газовой смеси в кювете на порядок ниже атмосферного (0,18 атм). Это

обусловлено тем, что линии поглощения изотопологов $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ расположены достаточно близко друг к другу и из-за большой разницы интенсивностей (на два порядка при естественном отношении изотопов в CO_2) значительно перекрываются при атмосферном давлении (см. Рисунок 5 и Рисунок 7).

Для градуировки СЗИР-анализатора в составе ЭУ используются стандартные образцы IAEA-CO-8 (кальцит) и IAEA-CH-7 (полиэтилен), спецификация которых приведена в Приложении Б и В соответственно. Внешний вид образцов приведен на Рисунке 16.



Рисунок 16. Внешний вид стандартных образцов IAEA-CH-7 и IAEA-CO-8.

Для перевода твердых и жидких образцов в газовую фазу используется модуль сжигания. Для сжигания твердых и жидких образцов используется кварцевый реактор, частично описанный в [30]. Схема сжигания жидких и твердых образцов изображена на Рисунке 17.

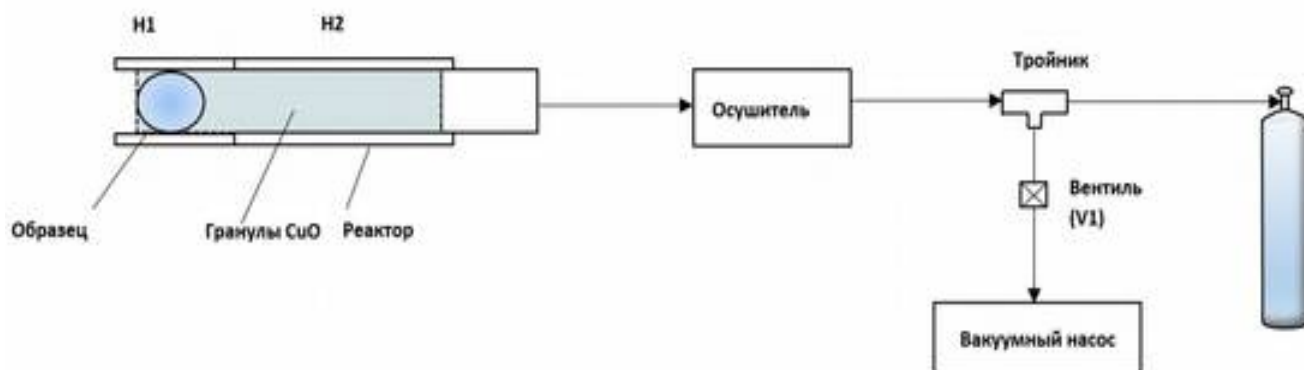


Рисунок 17. Схема сжигания жидких и твердых образцов.

Кварцевый реактор представляет собой кварцевую трубку длиной 45 см и внутренним диаметром 0,6 см. Образец (порядка 0,1 г) смешанный с порошком CuO (в пропорции 1:10 по весу) помещается на дно кварцевого реактора. После этого окислительная колонка помещается внутрь реактора. Окислительная колонка состоит из гранул (1-2 мм) оксида меди. Предварительно оксид меди должен быть прокален при 900°C для удаления следовых загрязнений органическим углеродом. Высота окислительной колонки 30 см. Два нагревателя (Н1, Н2), представляющие из себя нихромовую проволоку, помещаются на реактор. Большая часть окислительной колонки нагревается с помощью Н2. Остальная часть окислительной колонки и образец нагреваются с помощью Н1.

Процедура сжигания представляет из себя следующее: реактор вакуумируется и включается нагреватель Н2. После того как температура на Н2 достигнет 850°C вакуумирование останавливается вентилем V1 и включается нагреватель Н1. Затем открывают вентиль баллона. Баллон должен быть предварительно отвакуумирован. После того, как температура на Н1 достигнет 850°C требуется 10 мин для полного сжигания образца. После сжигания образца около 0,06 л диоксида углерода поступает внутрь баллона. Диоксид углерода разбавляется азотом до молярной доли 1500 ppm.

Внешний вид кварцевого реактора и части газовой схемы представлен на Рисунке 18.

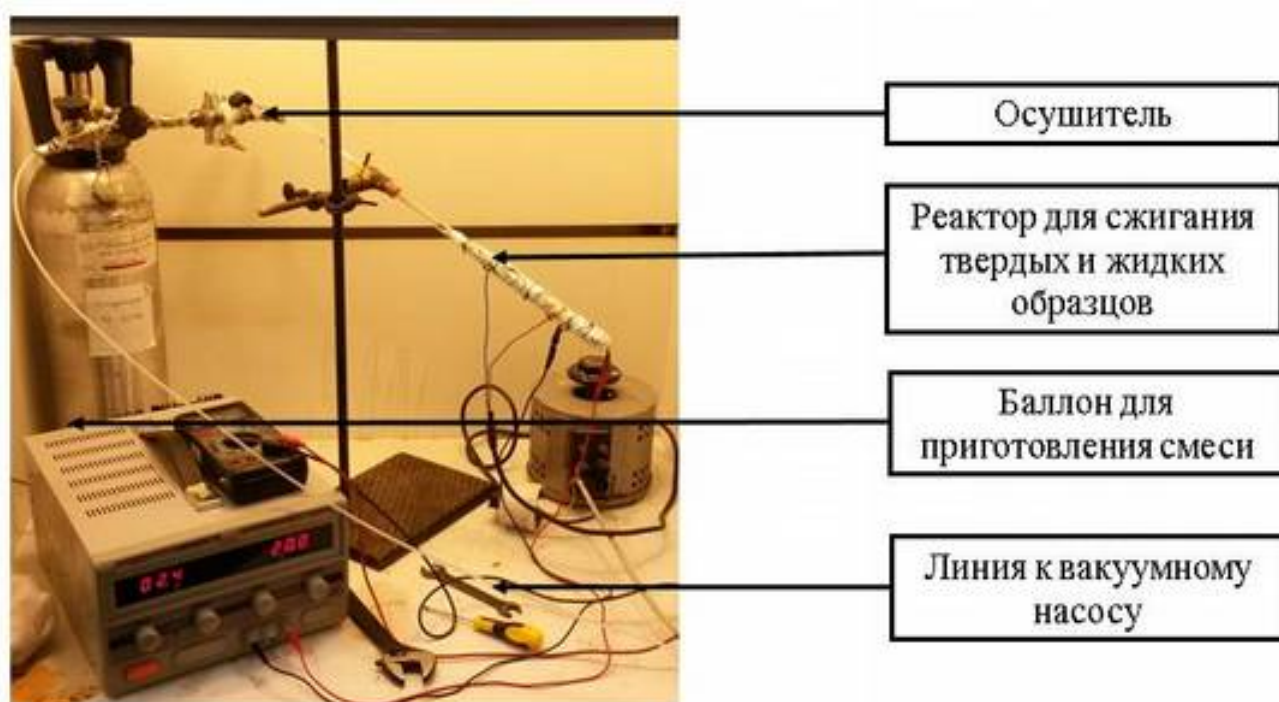


Рисунок 18. Кварцевый реактор и газовая схема.

Для сжигания газообразных образцов, например, CH_4 , или легколетучих соединений используется калориметрическая бомба (далее – КБ), частично описанная в [31]. КБ представляет из себя герметичный цилиндр из нержавеющей стали с газовыми и электрическими выводами. Газовый штуцер используется для заправки в бомбу газовой пробы и откачки сгоревшего CO_2 . Электрические контакты используются для подключения блока питания. Электрический ток нагревает расположенную внутри КБ нихромовую проволоку до $850\text{ }^\circ\text{C}$, в результате чего происходит воспламенение газовой смеси. Внешний вид КБ показан на Рисунке 19.

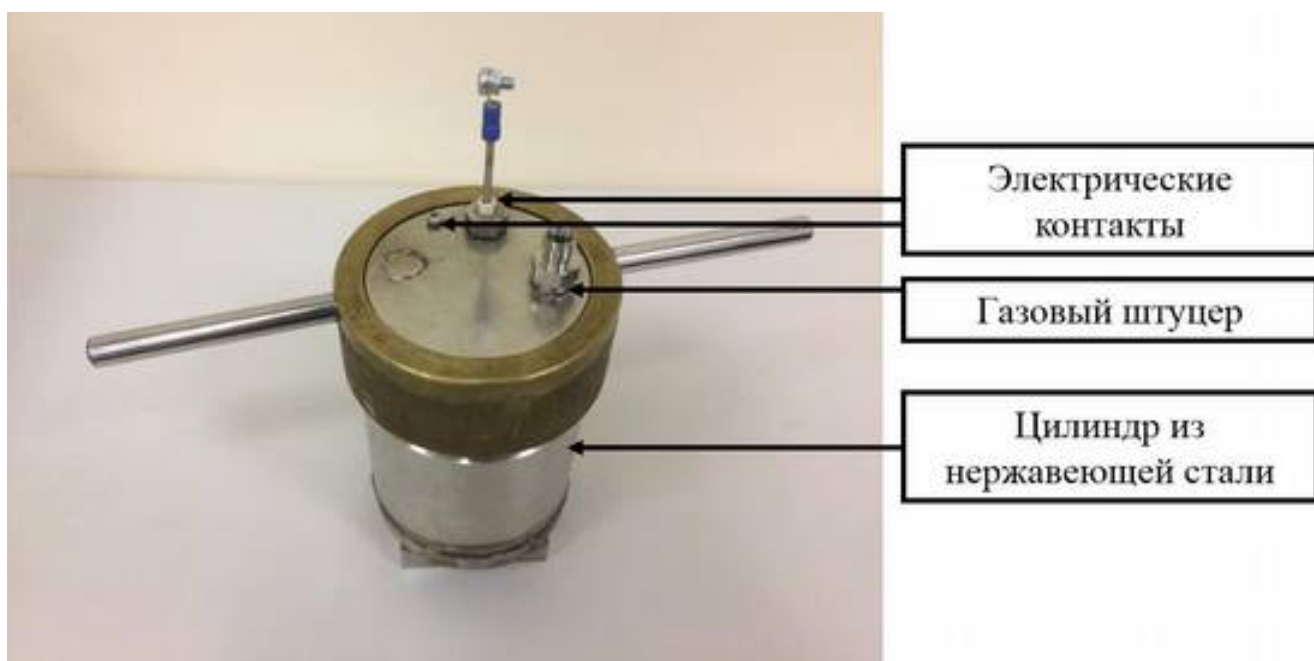


Рисунок 19. Внешний вид калориметрической бомбы.

Для контроля стабильности ЭУ используются газовые смеси состава $^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_2 + \text{N}_2$ – СОБ ИС, разработка которых описана в Главе 2. Реализация СОБ ИС описана в Главе 6. Использование СОБ ИС позволяет минимизировать процесс сжигания стандартных образцов $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, что позволяет уменьшить финансовые затраты на их приобретение и трудозатраты по их сжиганию. Реперные СОБ ИС используется при каждом измерении $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, в то время как твердые образцы IAEA используются для градуировки ЭУ ежемесячно. Внешний вид и значения концентраций СОБ ИС приведены на Рисунке 20.

Для улучшения точностных характеристик ЭУ используется система автоматической подачи газовых смесей (далее – САПГС). САПГС реализована на основе нормально открытых электромагнитных клапанов «Samozzi A331-1C2». Внешний вид САПГС представлен на Рисунке 21. Встроенное программное обеспечение анализатора позволяет выполнять программирование времени и последовательности подачи газовых смесей на анализатор.

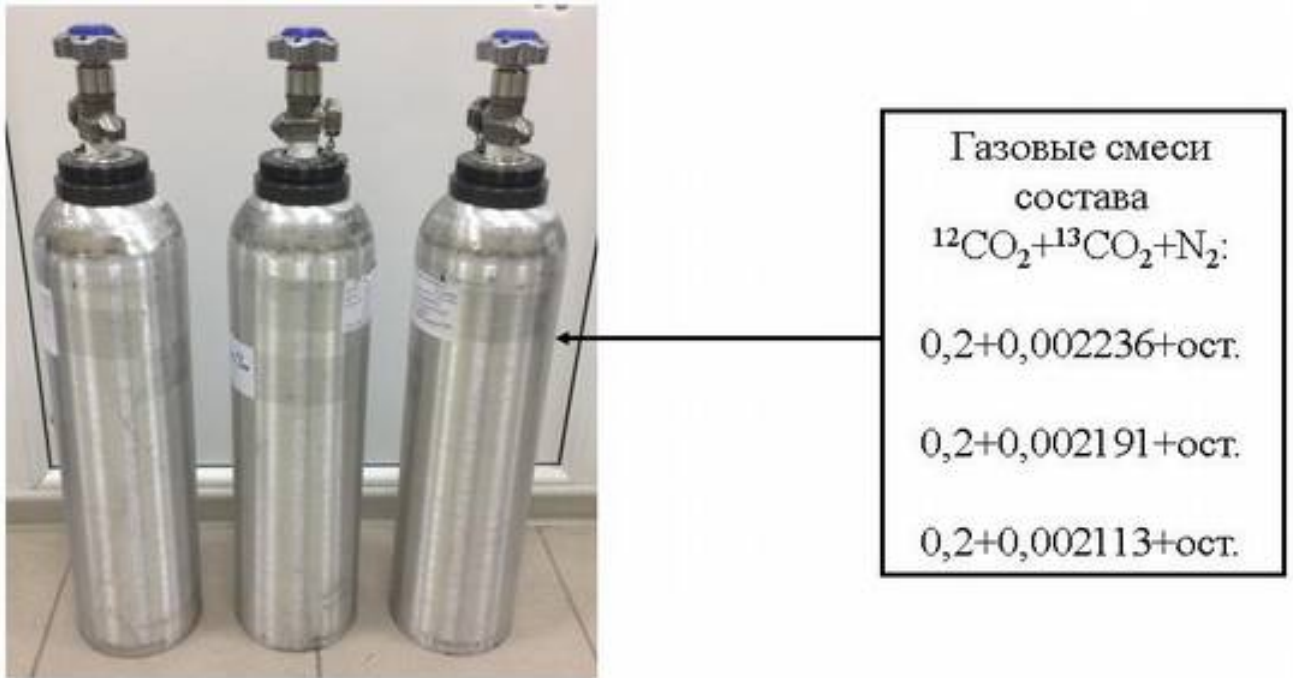


Рисунок 20. Внешний вид и значения концентраций СОБ ИС.

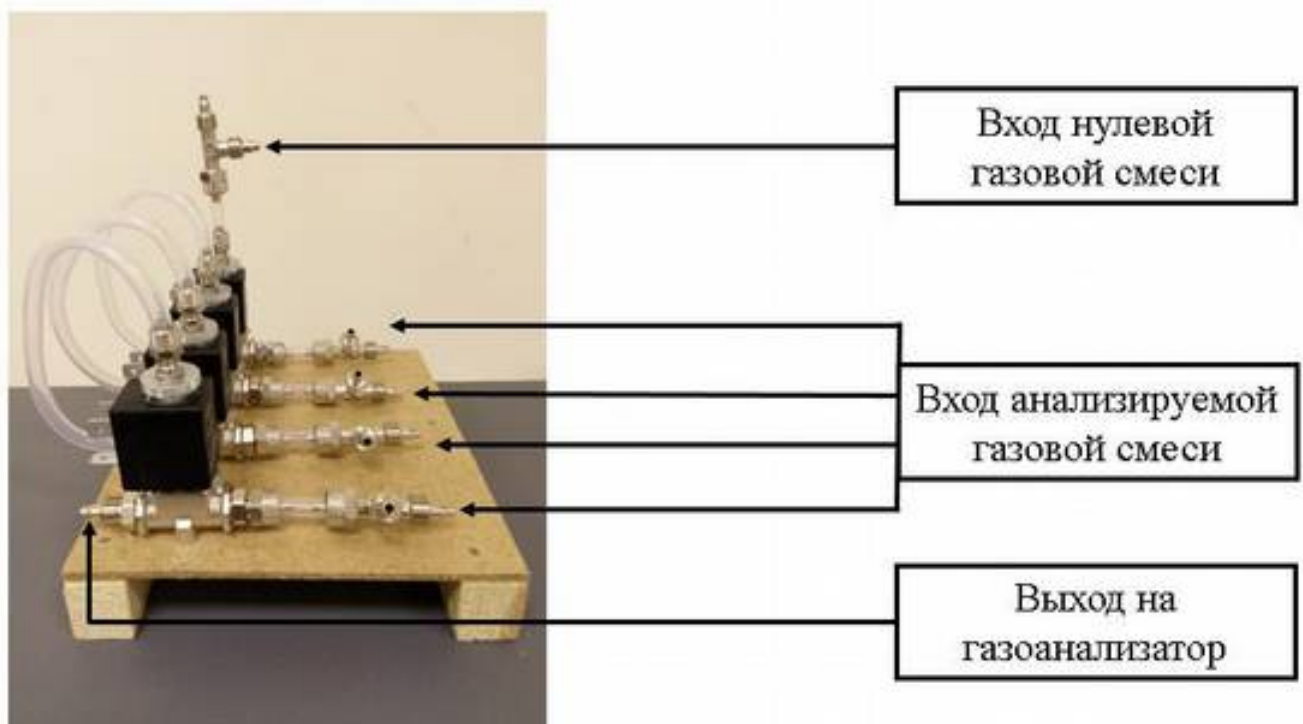


Рисунок 21. Внешний вид САПГС.

Для обработки результатов многократных измерений разработано программное обеспечение в среде LabVIEW, которое позволяет выбирать значение времени усреднения показаний, вычислять средние значения результатов

измерений в серии и стандартное отклонение в серии измерений. Блок схема программы представлена на Рисунке 22.

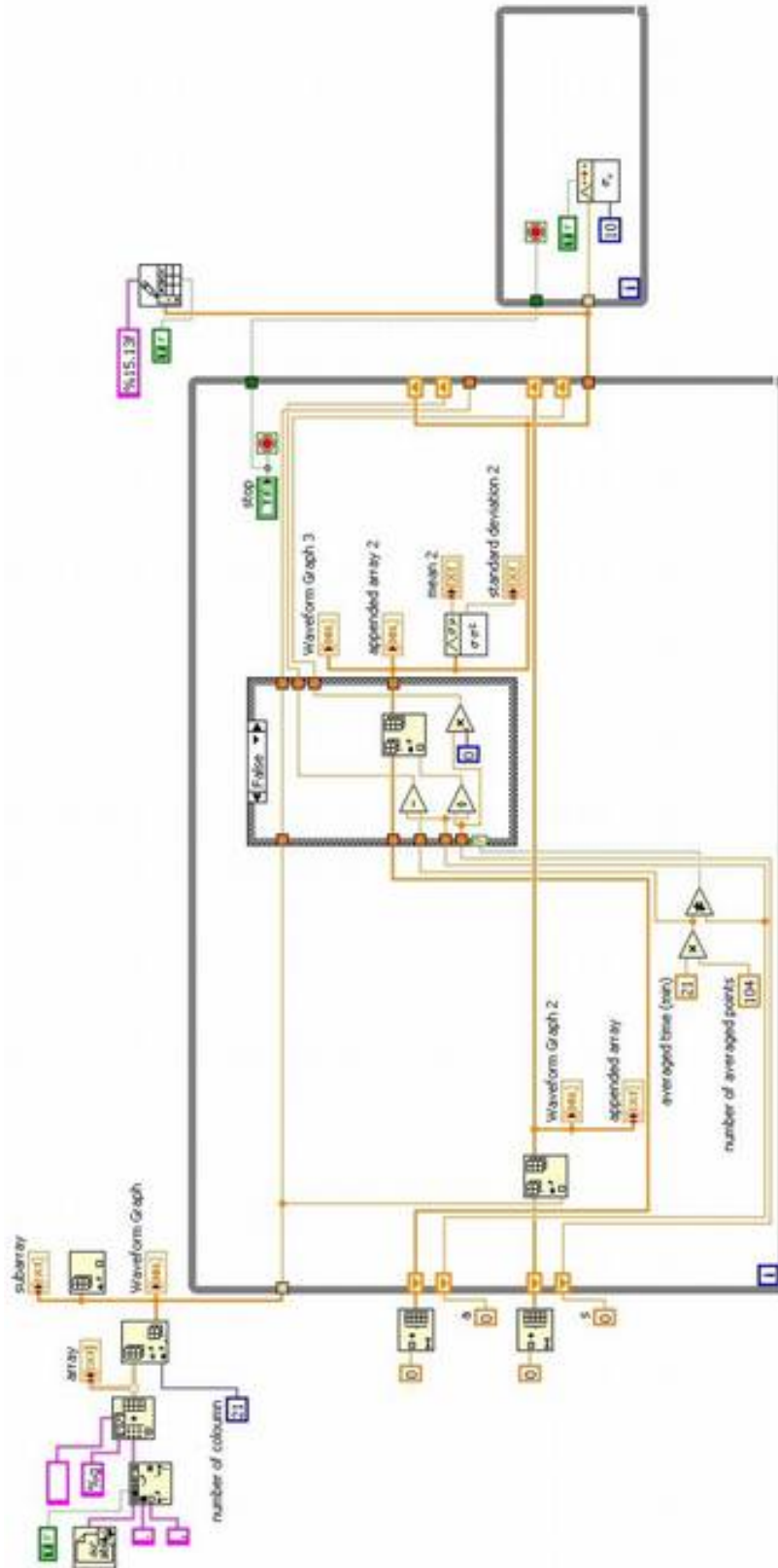


Рисунок 22. Блок-схема программы для обработки результатов измерений.

Выводы

Впервые выполнена разработка и реализация ЭУ определения изотопного состава углерода в смесях диоксида углерода. ЭУ позволяет выполнять аттестацию разработанных СОБ ИС.

ЭУ создана в рамках совершенствования государственного первичного эталона единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах ГЭТ 154-2011 в 2015 и 2016 году. В ходе данной работы, впервые, был создан задел в части разработки новых типов эталонов сравнения -газовых смесей состава $^{12}\text{CO}_2+^{13}\text{CO}_2+\text{N}_2$, что способствовало формированию и развитию метрологического обеспечения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в газовых смесях диоксида углерода. ЭУ позволила выполнять аттестацию эталонных газовых смесей в баллонах под давлением для которых определена характеристика изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭТАЛОННОЙ УСТАНОВКИ

4.1. Исследование градуировочной характеристики.

В рамках подготовки к исследованию метрологических характеристик был установлен вид градуировочной зависимости анализатора по каналу $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ за счет подачи на анализатор стандартных образцов IAEA-CH-7 (полиэтилен), IAEA-SO-8 (кальцит). Установлен следующий вид градуировочной характеристики анализатора во всем диапазоне измерений:

$$\text{- для } \delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} - y=0,998 \cdot x-0,045,$$

где x – измеренное на анализаторе значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, ‰,

y – опорное значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ стандартных образцов, ‰.

Установлен линейный вид градуировочной характеристики по каналам $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ анализатора во всем диапазоне измерений за счет подачи приготовленных СОБ ИС (см. Главу 2 п.2.4. и Главу 6):

$$\text{- для } ^{12}\text{CO}_2: y=1,0031 \cdot x-0,70227,$$

$$\text{- для } ^{13}\text{CO}_2: y=0,99189 \cdot x-0,02284,$$

где x – измеренное на анализаторе значение молярной доли соответствующего изотополога диоксида углерода, млн⁻¹,

y – молярная доля соответствующего изотополога диоксида углерода по приготовлению, млн⁻¹.

Исследована стабильность градуировочной характеристики анализатора за счет девятикратной с интервалом в месяц подачи СОБ ИС № 11217. Результаты исследований представлены в Таблице 13.

Таблица 13. Результаты исследования стабильности градуировочной характеристики.

Дата	Результат измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, ‰	СКО $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, ‰	Результат измерений $^{12}\text{CO}_2$, млн ⁻¹	СКО $^{12}\text{CO}_2$, ‰	Результат измерений $^{13}\text{CO}_2$, млн ⁻¹	СКО $^{13}\text{CO}_2$, ‰
19.08.16	-50,72	0,05	668,43	0,07	7,25	0,07
14.09.16	-49,79	0,05	670,90	0,01	7,28	0,03
26.10.16	-49,97	0,04	668,40	0,03	7,25	0,03
24.11.16	-50,81	0,05	669,22	0,07	7,26	0,04
19.12.16	-50,46	0,05	670,46	0,03	7,26	0,01
20.01.17	-50,91	0,04	669,11	0,03	7,28	0,03
16.02.17	-50,9	0,04	670,37	0,02	7,26	0,04
23.03.17	-50,62	0,05	669,55	0,01	7,27	0,02
18.04.17	-51,21	0,04	669,82	0,03	7,28	0,02

Максимальное значение инструментального дрейфа по каналам $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ составило 1,42‰, 0,37‰ и 0,41‰ соответственно. Таким образом, для достижения наилучших метрологических характеристик необходимо периодически градуировать ЭУ с помощью международных стандартных образцов. Интервал между градуировками определяется с помощью газовых смесей, которые используются для контроля стабильности ЭУ. Они представляют из себя смеси диоксида углерода с разным изотопным составом и подаются при каждом измерении анализируемого образца. Если дрейф показаний превышает удвоенное среднеквадратическое отклонение измерений, то необходимо выполнять градуировку.

4.2. Выбор оптимального режима усреднения показаний

Измерение концентраций изотопологов $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ и характеристики изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в смеси происходит с интервалом в 1 секунду. На Рисунке 23 представлена типичная зависимость показаний $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ анализатора от времени (в данном случае на анализатор подавалась СОБ ИС № 0412).

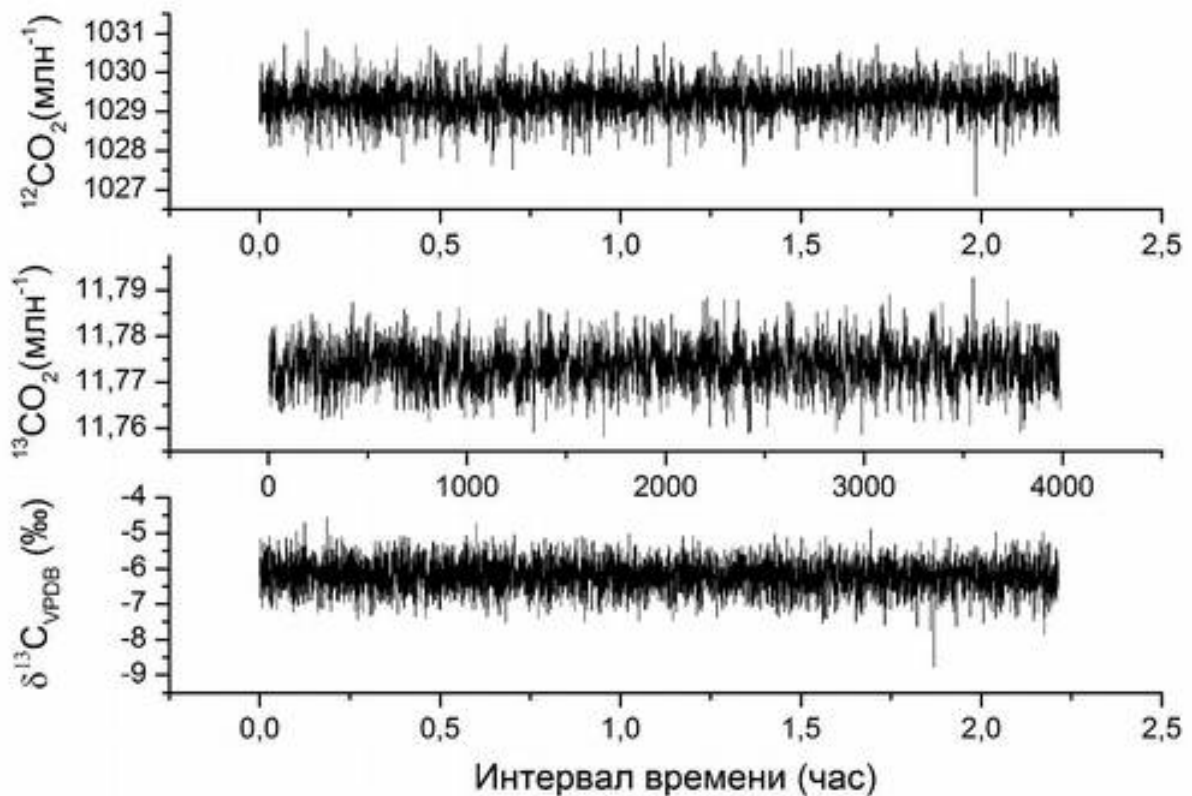


Рисунок 23. Зависимость показаний $^{12}\text{CO}_2$ (верхний график), $^{13}\text{CO}_2$ (средний график) и $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (нижний график) анализатора от времени.

Максимальный размах показаний $^{12}\text{CO}_2$ составляет $3,2 \text{ млн}\cdot\text{л}^{-1}$, $^{13}\text{CO}_2$ – $0,035 \text{ млн}\cdot\text{л}^{-1}$, результатов измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ – $2,8 \text{ ‰}$. Среднеквадратическое отклонение

результатов ежесекундных измерений $^{12}\text{CO}_2$ составляет $0,41 \text{ млн}^{-1}$, $^{13}\text{CO}_2$ – $0,005 \text{ млн}^{-1}$, результатов измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ – $0,45\%$.

Для уменьшения СКО результатов измерений используется режим усреднения показаний. Оптимальный интервал усреднения показаний выбран на основе анализа дисперсии Аллана. На Рисунке 24 показана зависимость стандартного отклонения Аллана от времени усреднения показаний.

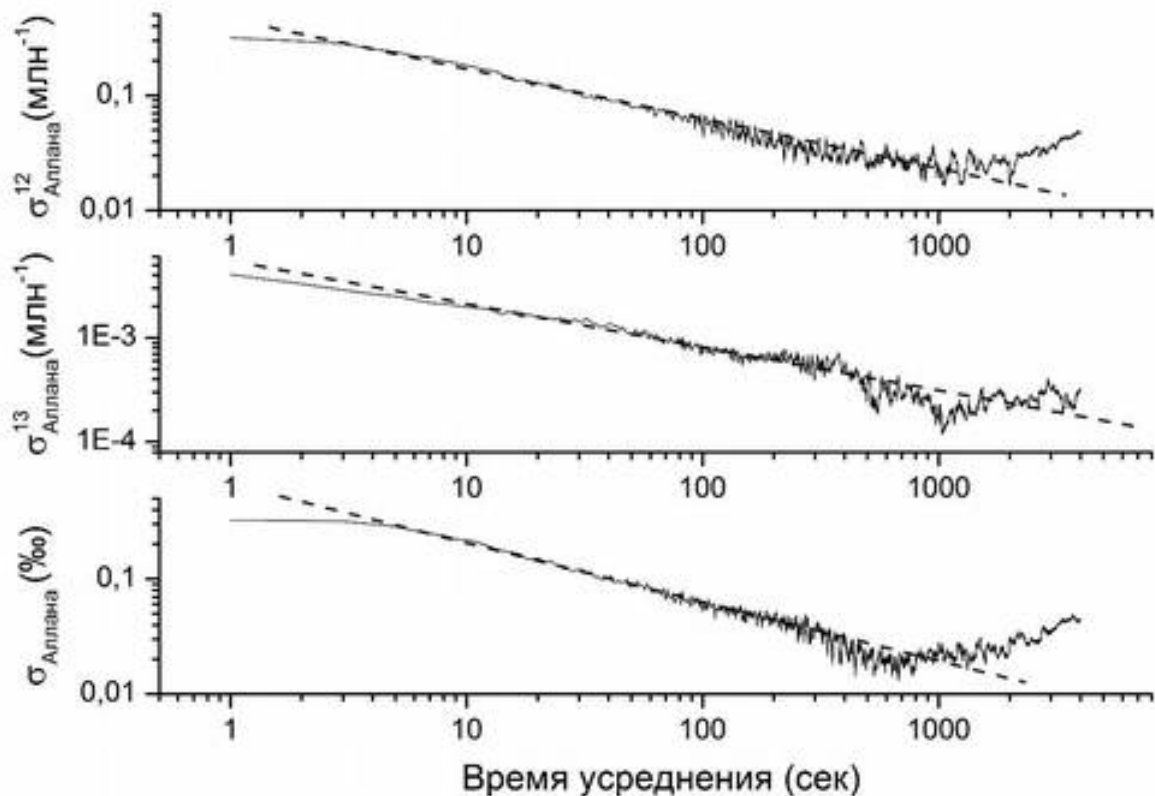


Рисунок 24. Зависимость стандартного отклонения Аллана для $^{12}\text{CO}_2$ (верхний график), $^{13}\text{CO}_2$ (средний график) и $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (нижний график) от интервала усреднения.

Пунктирная линия показывает зависимость стандартного отклонения Аллана от времени усреднения для белого шума. Среднеквадратическое отклонение уменьшается с увеличением времени усреднения показаний. Минимальное СКО

результатов измерений $^{12}\text{CO}_2$ $0,016 \text{ млн}^{-1}$ (относительное СКО $0,002 \%$) получено для времени усреднения 1067 сек , минимальное СКО результатов измерений $^{13}\text{CO}_2$ $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ млн}^{-1}$ (относительное СКО $0,001 \%$) получено для времени усреднения 1044 сек , минимальное СКО результатов измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ $0,013 \%$ получено для времени усреднения 600 сек . При больших значениях времени усреднения СКО увеличивается из-за систематического дрейфа прибора. Данные результаты хорошо согласуются с результатами измерений, изложенными в [32].

4.3. Разработка схемы подачи газовых смесей

Типичная картина установления показаний при подаче СОБ ИС изображена на Рисунке 25. Момент времени «0» соответствует началу подачи СОБ ИС № 0413.

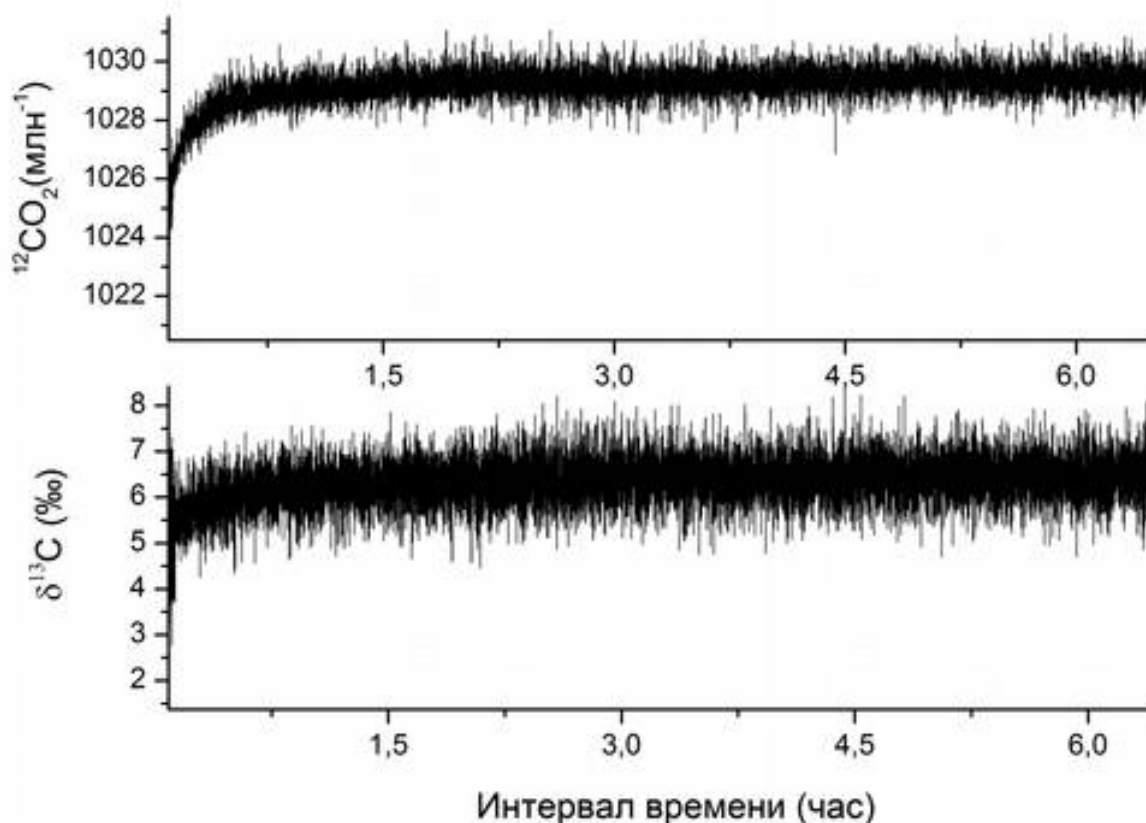


Рисунок 25. Установление показаний $^{12}\text{CO}_2$ (верхний график) и $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (нижний график) после начала подачи СОБ ИС.

Время установления показаний $^{12}\text{CO}_2$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ составляет порядка двух часов после начала подачи смеси. В случае использования реперной газовой смеси и разработанной схемы подачи, представленной на Рисунке 26, можно существенно снизить время выполнения измерений.

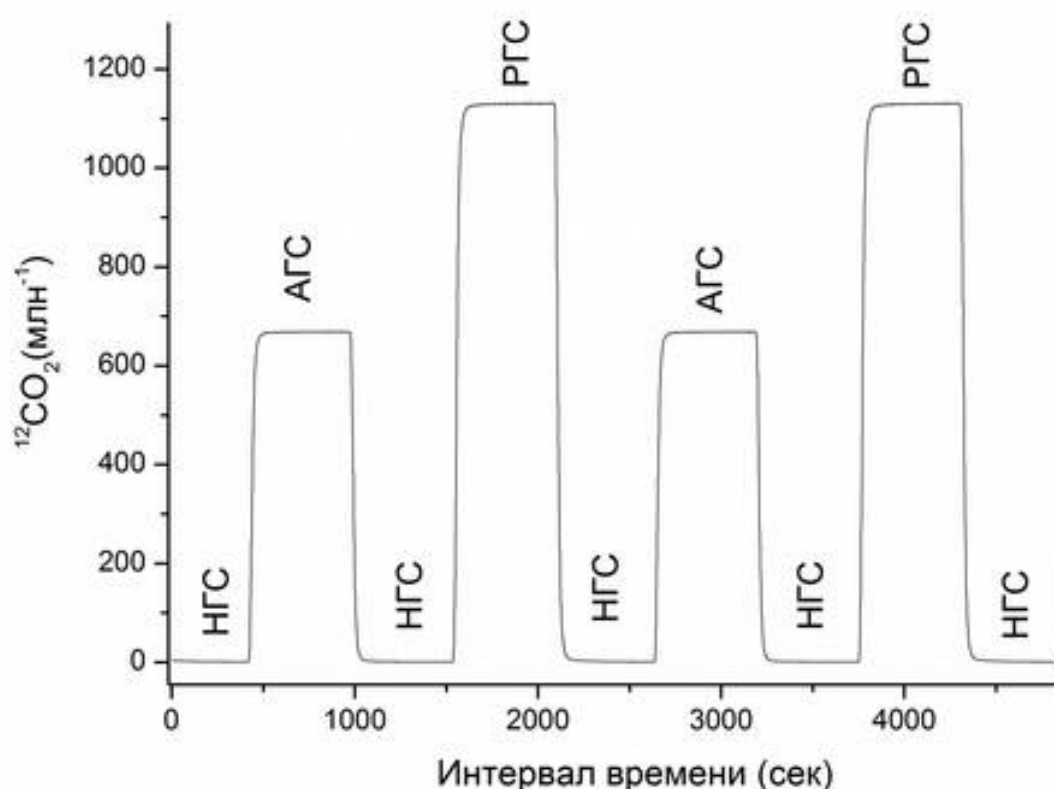


Рисунок 26. Схема подачи газовых смесей.

Здесь АГС – анализируемая газовая смесь, НГС – нулевая газовая смесь, РГС – реперная газовая смесь. В качестве НГС используется поверочный нулевой газ (ПНГ) – азот газообразный особой чистоты, 1 сорт по ГОСТ 9293-74 (с изм. 1,2,3). Реализация данной схемы возможна за счет использования САПГС, описанной в Главе 3.

На Рисунке 27 изображена увеличенная копия Рисунка 26. Здесь X_1 и X_2 – показания анализатора.

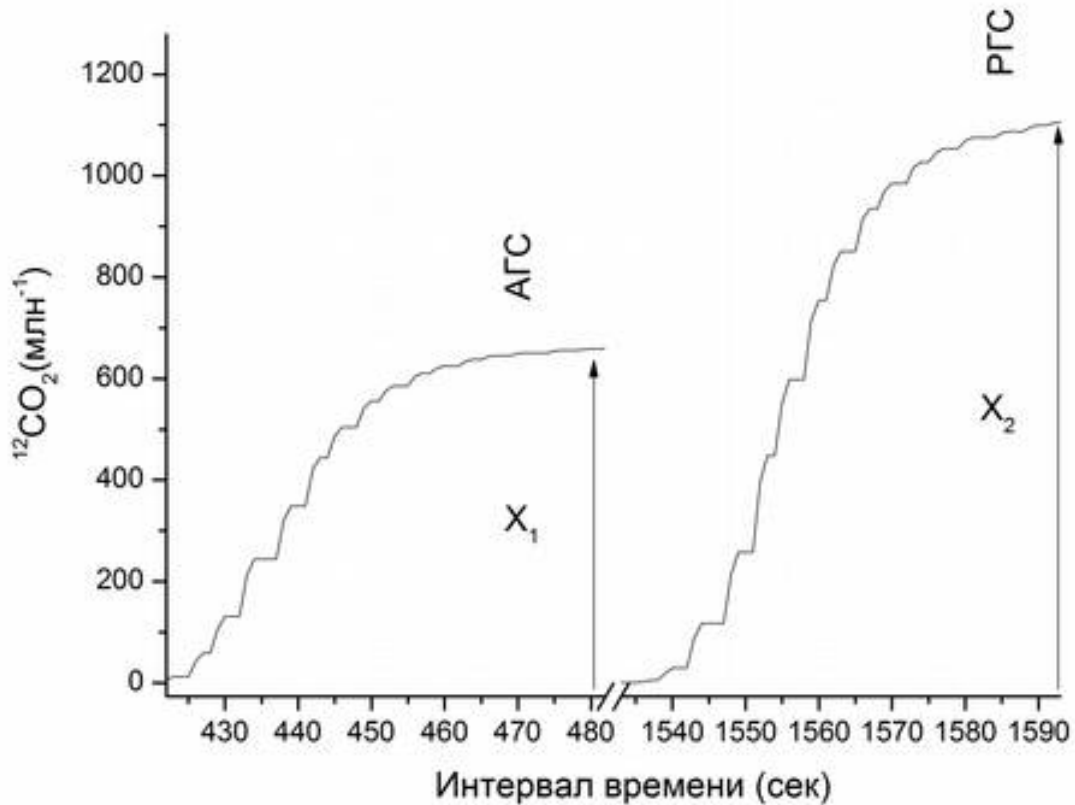


Рисунок 27. Рост показаний показаний $^{12}\text{CO}_2$ после начала подачи СОБ ИС.

В Таблице 14 приведены значения X_1 , X_2 и X_2/X_1 при различных значениях T , где T – интервал времени с момента подачи СОБ ИС. Отношение показаний X_2/X_1 , а, следовательно, и $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, при значениях T больше 90 сек остается постоянным в пределах стандартной неопределенности ежесекундных измерений. Таким образом, значение минимально допустимого времени подачи ГС составляет 90 сек.

Таблица 14. Установление показаний в зависимости от интервала времени после начала подачи ГС.

T, сек	X ₁ , млн ⁻¹	X ₂ , млн ⁻¹	X ₂ /X ₁
15	212,6	257,9	1,213
30	504,0	851,1	1,689
60	655,6	1105,5	1,686
90	665,5	1123,9	1,689
120	666,9	1126,6	1,689
150	667,5	1128,3	1,690
180	667,6	1128,6	1,691
210	668,1	1129,3	1,690
240	668,4	1129,7	1,690
270	668,5	1129,3	1,689
300	668,7	1130,2	1,690

В Таблице 15 приведены результаты измерений зависимости СКО от времени подачи смеси ΔT.

Таблица 15. Зависимость СКО результатов измерений отношения изотопов δ¹³C_{VPDB} и молярных долей ¹²CO₂, ¹³CO₂ от времени подачи ГС.

Время подачи ГС, сек	СКО δ ¹³ C _{VPDB} , ‰	Относительное СКО ¹² CO ₂ , %	Относительное СКО ¹³ CO ₂ , %
180	0,11	0,042	0,045
360	0,07	0,019	0,024
540	0,04	0,020	0,022
600	0,02	0,013	0,017

Подача смесей на анализатор осуществлялась в режиме НГС-АГС-НГС-РГС-НГС. В качестве НГС использовался поверочный нулевой газ (ПНГ) – азот

газообразный особой чистоты, 1 сорт по ГОСТ 9293-74 (с изм. 1,2,3). В качестве АГС и РГС – СОБ ИС № 0415, 0416. Выполнено 4 серии измерений (4 серии НГС-АГС-НГС-РГС-НГС). Значения СКО рассчитаны по трем последним измерениям. Значения отношения изотопов в АГС $\delta^{13}\text{C}_{\text{АГС}}$ вычислены по формуле:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{АГС}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{АГС}}^{\text{И}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{РГС}}^{\text{И}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{РГС}}$$

, где $\delta^{13}\text{C}_{\text{АГС}}^{\text{И}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{РГС}}^{\text{И}}$ – измеренные значения отношения изотопов в АГС и РГС соответственно, $\delta^{13}\text{C}_{\text{АГС}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{РГС}}$ – действительные значения отношения изотопов в АГС и РГС соответственно. Значения молярных долей $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ в АГС рассчитаны по формуле:

$$X_{\text{АГС}} = \frac{X_{\text{АГС}}^{\text{И}} - X_{\text{НГС}}^{\text{И}}}{X_{\text{РГС}}^{\text{И}} - X_{\text{НГС}}^{\text{И}}} * X_{\text{РГС}}$$

, где $X_{\text{АГС}}$, $X_{\text{РГС}}$ – действительные значения молярной доли изотополога в АГС и РГС соответственно, $X_{\text{АГС}}^{\text{И}}$, $X_{\text{РГС}}^{\text{И}}$, $X_{\text{НГС}}^{\text{И}}$ – измеренные значения молярной доли изотополога в АГС, РГС и НГС соответственно. Измеренные значения получены путем усреднения показаний за интервал времени равный $\Delta T=90$ сек (т.е. первые 90 секунд не учитываются при усреднении). Таким образом, значения СКО, приведенные в Таблице 15 хорошо согласуются со значениями СКО, полученными по предварительной оценке (см. п. 4.2).

4.4. Зависимость СКО результатов измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от молярной доли CO_2

При увеличении молярной доли CO_2 интенсивность линий поглощения $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ увеличивается, следовательно, увеличивается отношение сигнал/шум и уменьшается значение СКО. В результате экспериментальных исследований определен вид зависимости СКО результатов измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от молярной доли CO_2 СОБ ИС, который приведен на Рисунке 28. Измерения выполнены за счет разбавления СОБ ИС № D387035 с помощью рабочего эталона 1-го разряда –

генератора газовых смесей (далее – ГГС). В качестве газа-разбавителя использовался азот газообразный особой чистоты, 1 сорт по ГОСТ 9293-74 (с изм. 1,2,3). Время подачи смеси 5 минут, время усреднения – 3,5 минуты.

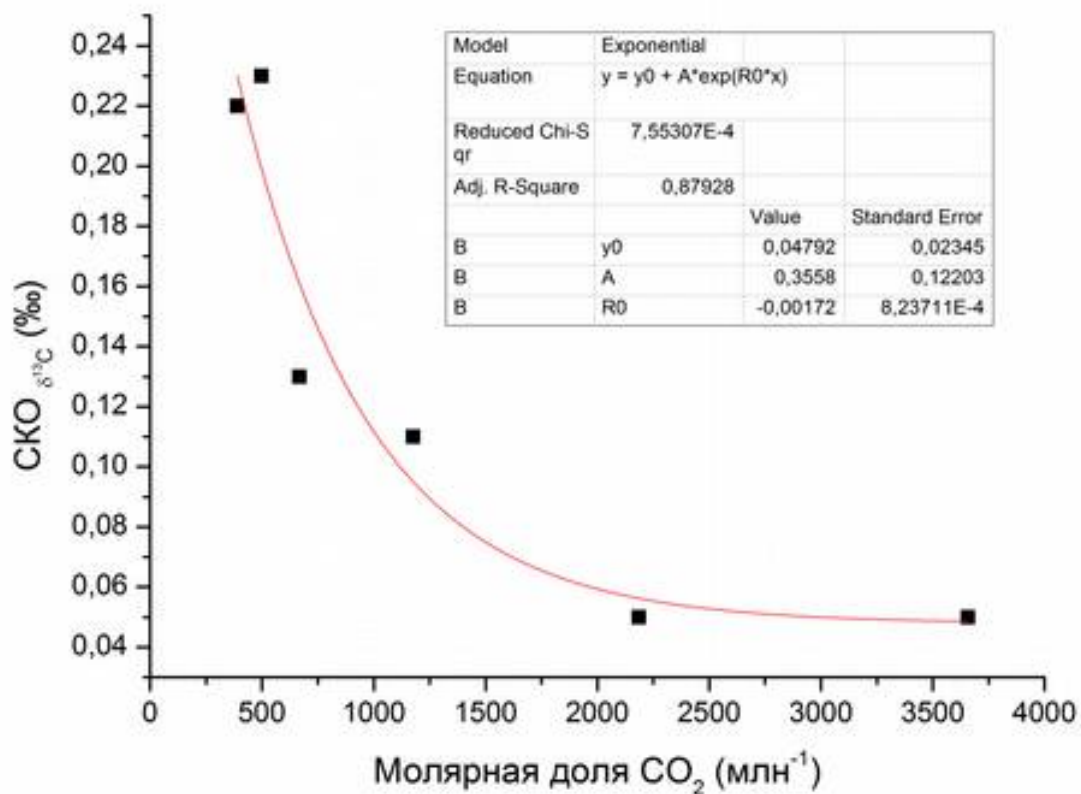


Рисунок 28. Зависимость СКО результатов измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от молярной доли CO_2 смеси.

Как и предполагалось, при увеличении молярной доли CO_2 смеси СКО результатов измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ уменьшается, причем на данном участке уменьшение носит экспоненциальный характер. Исходя из данного графика был сделан вывод, что наиболее перспективным диапазоном для приготовления СОБ ИС является диапазон 2000 – 4000 млн⁻¹.

4.5. Зависимость показаний $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от молярной доли CO_2

В результате экспериментальных исследований обнаружена зависимость показаний $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от молярной доли CO_2 (далее – $\delta(\text{xCO}_2)$) подаваемой смеси. Данный факт упоминается в работе [32], но не исследован во всем диапазоне измерений, хотя имеет первостепенное значение при выполнении измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ с помощью ИИКА. Возможными причинами влияния концентрации CO_2 на показания $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ могут быть: (1) перекрывание линий поглощения $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$, (2) нелинейность градуировочных характеристик $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$, (3) алгоритм расчета $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, (4) влияние ненулевого значения «offset» на показания $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$. В данном разделе установлены причины зависимости показаний $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от молярной доли CO_2 и приведены результаты исследований.

Для исследования зависимости $\delta(\text{xCO}_2)$ использовались газовые смеси, изготовленные ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» в рамках международных сличений CCQM-K120 «Диоксид углерода в воздухе». Основные характеристики смесей представлены в таблице 16.

Таблица 16. Основные характеристики используемых газовых смесей

Номер баллона	Тип баллона	Объем, дм ³	Тип вентиля	Статус ГС	Давление, МПа	Компонентный состав				
						Наименование компонента	Содержание	Ед. изм.	Расш. неопр. (k=3)	Тип неопред.
M365709	LUXFER, алюмин.	5	правый, нерж.ст	ПЭГС	10	O ₂	20.9251	%	0.0017	отн.
						Ar	0.9402	мо	0.0007	
						N ₂	78.0966	л.	0.0018	
						CO ₂	0.038		0.037	
M365597	LUXFER, алюмин.	5	правый, нерж.ст	ПЭГС	10	O ₂	20.8753	%	0.0017	отн.
						Ar	0.9133	мо	0.0007	
						N ₂	78.1305	л.	0.0018	
						CO ₂	0.081		0.037	

Для приготовления смесей использовался одинаковый исходный газ, поэтому смеси имеют одинаковый изотопный состав. Газовые смеси подавались на ЭУ в следующем порядке: НГС-АГС1-НГС-АГС2-НГС, где НГС – нулевая газовая смесь – азот особой чистоты 99,999 %, АГС1 – смесь М365709, АГС2 – смесь М365597. Время подачи каждой смеси составляло 3 минуты. Количество измерений – 18. Результаты измерений представлены в таблице 17.

Таблица 17. Результаты измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ смесей одинакового изотопного состава.

Результаты измерений молярной доли $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ГС из баллона М365709			Результаты измерений молярной доли $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ГС из баллона М365597			Разность результатов измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ ($\delta_1 - \delta_2$), ‰
$^{12}\text{CO}_2$	$^{13}\text{CO}_2$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (δ_1), ‰	$^{12}\text{CO}_2$	$^{13}\text{CO}_2$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (δ_2), ‰	
374,65	4,047	-50,7	796,98	8,615	-51,9	1,2
374,50	4,048	-50,6	797,12	8,615	-52,0	1,3
374,59	4,048	-50,4	796,94	8,614	-52,0	1,7
374,51	4,046	-50,6	797,04	8,616	-51,9	1,3
374,50	4,045	-50,7	797,12	8,616	-52,1	1,3
374,49	4,045	-50,8	797,19	8,616	-51,8	0,9
374,48	4,045	-50,7	797,05	8,615	-52,1	1,4
374,56	4,048	-50,8	797,11	8,616	-52,1	1,3
374,55	4,046	-50,3	797,07	8,616	-51,9	1,6
374,46	4,046	-50,5	797,16	8,618	-52,1	1,6
374,47	4,045	-50,5	797,14	8,618	-51,8	1,3
374,51	4,046	-50,6	796,96	8,615	-51,9	1,3
374,44	4,047	-50,6	796,94	8,616	-52,0	1,4
374,49	4,047	-50,3	797,02	8,619	-51,8	1,5
374,48	4,046	-50,5	797,02	8,616	-52,1	1,6
374,44	4,048	-50,5	797,04	8,617	-51,8	1,4
374,46	4,047	-50,4	797,07	8,618	-51,8	1,3
374,44	4,048	-50,3	797,11	8,618	-51,8	1,5

Анализ таблицы 17 показывает, что разница показаний $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ при подаче смесей с содержанием CO_2 380 и 810 млн⁻¹ составляет 1,4 ‰ со

среднеквадратическим отклонением 0,04 ‰. С учетом того, что рекомендуемое Всемирной метеорологической организацией (WMO) значение расширенной неопределённости измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ при анализе атмосферного воздуха составляет 0,1 ‰, требуется разработать процедуру внесения поправок.

Одной из причин зависимости показаний $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от молярной доли CO_2 может быть (1) перекрывание линий поглощения $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$. При увеличении молярной доли CO_2 часть линии $^{12}\text{CO}_2$ попадает в область линии $^{13}\text{CO}_2$ и увеличивает ее интенсивность. Значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ прямо пропорционально интенсивности в максимуме $^{13}\text{CO}_2$, поэтому с увеличением молярной доли CO_2 должен происходить рост показаний $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$. Анализ таблицы 17 показывает, что происходит обратный эффект – при большем значении молярной доли CO_2 получается меньшее значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$. Следовательно, перекрывание линий поглощения $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ не является причиной зависимости показаний $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от молярной доли CO_2 .

Для анализа (4) влияния ненулевого значения «offset» на показания $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ на анализатор в течении 4 часов подавался азот особой чистоты 99,999 ‰, в результате чего зафиксированы установившееся значения «offset» по каналу $^{12}\text{CO}_2$ – 0,468 млн⁻¹ и по каналу $^{13}\text{CO}_2$ – 0,0356 млн⁻¹. Построены градуировочные характеристики по каналам $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ с учетом новых значений «offset». После подачи смесей М365709, М365597 показания анализатора по каналу $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ составили -49,6 ‰ и -51,2 ‰ соответственно. Разница показаний составила 1,6 ‰, что сопоставимо с полученным ранее результатом 1,4 ‰ в пределах расширенной неопределенности измерений. Таким образом, ненулевое значение «offset» не является причиной зависимости $\delta(\text{xCO}_2)$.

Для анализа (2) нелинейности градуировочных характеристик $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ был выполнен расчет значения X_{12} молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ в смеси М365709 по формуле:

$$X_{12} = X_{12}^{\text{И}} \cdot A/B$$

где $X_{12}^{\text{И}}$ – измеренное значение молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ в смеси М365709, A – действительное значение молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ в смеси М365597, B – измеренное

значение молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ в смеси М365597. Относительное отклонение рассчитанного значения $376,168 \text{ млн}^{-1}$ от значения по приготовлению $375,978 \text{ млн}^{-1}$ составило 0,05 % со среднеквадратическим отклонением 0,004 %. Таким образом, нелинейность по каналу $^{12}\text{CO}_2$ составляет **0,05%**. Аналогично выполнен расчет значения X_{13} молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ в смеси М365709 по формуле:

$$X_{13} = X_{13}^{\text{I}} \cdot C/D$$

где X_{13}^{I} – измеренное значение молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ в смеси М365709, C – действительное значение молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ в смеси М365597, D – измеренное значение молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ в смеси М365597. Относительное отклонение рассчитанного значения $4,0248 \text{ млн}^{-1}$ и значения по приготовлению $4,0221 \text{ млн}^{-1}$ составило 0,07 % со среднеквадратическим отклонением 0,004 %. Таким образом, нелинейность по каналу $^{13}\text{CO}_2$ составляет 0,07%.

Оценка нелинейности градуировочной характеристики по каналу $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ выполнялась за счет сравнения действительного значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в смеси М365709 и рассчитанного по формуле:

$$\delta_1 = \left(\frac{\frac{X_{13}}{X_{12}}}{0,011237} - 1 \right) \cdot 1000$$

Рассчитанное значение составило -47,83‰, действительное -48,00‰, разница составила 0,17‰. Таким образом, нелинейность градуировочных характеристик $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ действительно является одной из причин зависимости показаний $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от молярной доли CO_2 , однако не самой существенной (0,17‰ составляет 12% от 1,4‰). Более существенное влияние оказывает алгоритм расчета $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$. Действительно, если рассчитать значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ на основе измеренных значений X_{12}^{I} и X_{13}^{I} молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ соответственно по формуле:

$$\delta_2 = \frac{\frac{X_{13}^{\text{I}}}{X_{12}^{\text{I}}}}{0,011237} - 1 \cdot 1000$$

()

для смеси М365709 получим -47,77‰, для смеси М365597 -47,94‰. Разность составит 0,17‰, что, как мы уже показали, обусловлено нелинейностью градуировочных характеристик $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$. Таким образом, основной причиной зависимости показаний $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от молярной доли CO_2 является (3) алгоритм расчета $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, заложенный в анализатор.

Для разработки процедуры внесения поправок на влияние концентрации CO_2 была исследована зависимость $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от молярной доли CO_2 в диапазоне 100-4000 млн^{-1} . Приготовление смесей выполнялось за счет динамического смешения газовой смеси CO_2+N_2 4000 млн^{-1} и газа-разбавителя – азота особой чистоты 99,999 % на генераторе газовых смесей ГГС модификации ГГС-Р (номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений 62151-15). Измерение расхода чистых газов и газовых смесей выполняется с помощью тепловых регуляторов массового расхода. Предел допускаемой относительной погрешности заданного значения молярной доли целевого компонента в смеси на выходе генератора в соответствии с описанием типа вычисляется по следующей формуле: $\pm\sqrt{2,5^2 + \left(\frac{\Delta(X_B)_P}{X_B} * 100\right)^2}$, где $\Delta(X_B)_P$ – абсолютная погрешность определения содержания целевого компонента (компонента В) в газе разбавителе, %, X_B – требуемое значение молярной доли компонента (компонента В) в смеси, %. Подаваемые концентрации и соответствующие коэффициенты разбавления представлены в таблице 18.

Таблица 18. Основные параметры генерации газовых смесей.

Молярная доля CO_2 генерируемой газовой смеси, млн^{-1}	Расход азота, л/мин	Расход газовой смеси CO_2/N_2 4000 млн^{-1} , л/мин	Коэффициент разбавления
100	0,49	0,01	40
300	0,46	0,04	13
500	0,44	0,06	8
700	0,41	0,09	6
900	0,39	0,11	4
1200	0,35	0,15	3

Молярная доля CO ₂ генерируемой газовой смеси, млн ⁻¹	Расход азота, л/мин	Расход газовой смеси CO ₂ /N ₂ 4000 млн ⁻¹ , л/мин	Коэффициент разбавления
1500	0,31	0,19	2,7
1900	0,26	0,24	2,1
2300	0,21	0,29	1,73
2600	0,18	0,33	1,5
3000	0,13	0,37	1,3
3400	0,08	0,42	1,2
3700	0,04	0,46	1,1
4000	0	0,5	1,0

Последовательность подачи смесей: НГС-АГС-НГС-РГС-НГС, время подачи каждой ГС – 10 минут, интервал усреднения – 8,5 минут. Для контроля дрейфа показаний использована РГС известного изотопного состава № 11217. Полученные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ при различных значениях молярной доли CO₂ представлены в таблице 19.

Таблица 19. Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ при различных значениях молярной доли CO₂

Молярная доля CO ₂ генерируемой газовой смеси, млн ⁻¹	Расширенная неопределенности (k=2) заданного значения молярной доли CO ₂ смеси, %	Значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, ‰	Расширенная неопределенность (k=2) значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, ‰
100	2,5	-43,29	0,2
300	7,5	-44,39	0,2
389	9,7	-44,70	0,2
498	12,5	-45,30	0,2
700	17,5	-45,73	0,2
900	22,5	-45,96	0,2
1175	29,4	-46,70	0,2
1500	37,5	-46,68	0,2
1900	47,5	-46,92	0,2
2185	54,6	-47,20	0,2
2600	65,0	-47,43	0,2
3000	75,0	-47,55	0,2

Молярная доля CO ₂ генерируемой газовой смеси, млн ⁻¹	Расширенная неопределенности (k=2) заданного значения молярной доли CO ₂ смеси, %	Значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, ‰	Расширенная неопределенность (k=2) значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, ‰
3400	85,0	-47,38	0,2
3658	91,5	-47,50	0,2
4000	100,0	-47,66	0,2

Анализ таблицы 19 показывает, что в диапазоне молярной доли CO₂ 100-4000 млн⁻¹ значения отличаются на 4,4 ‰. В связи с этим возникла задача разработки процедуры внесения поправок, позволяющей устранить данную зависимость.

Зависимость $\delta(\text{xCO}_2)$ представлена на Рисунке 29.

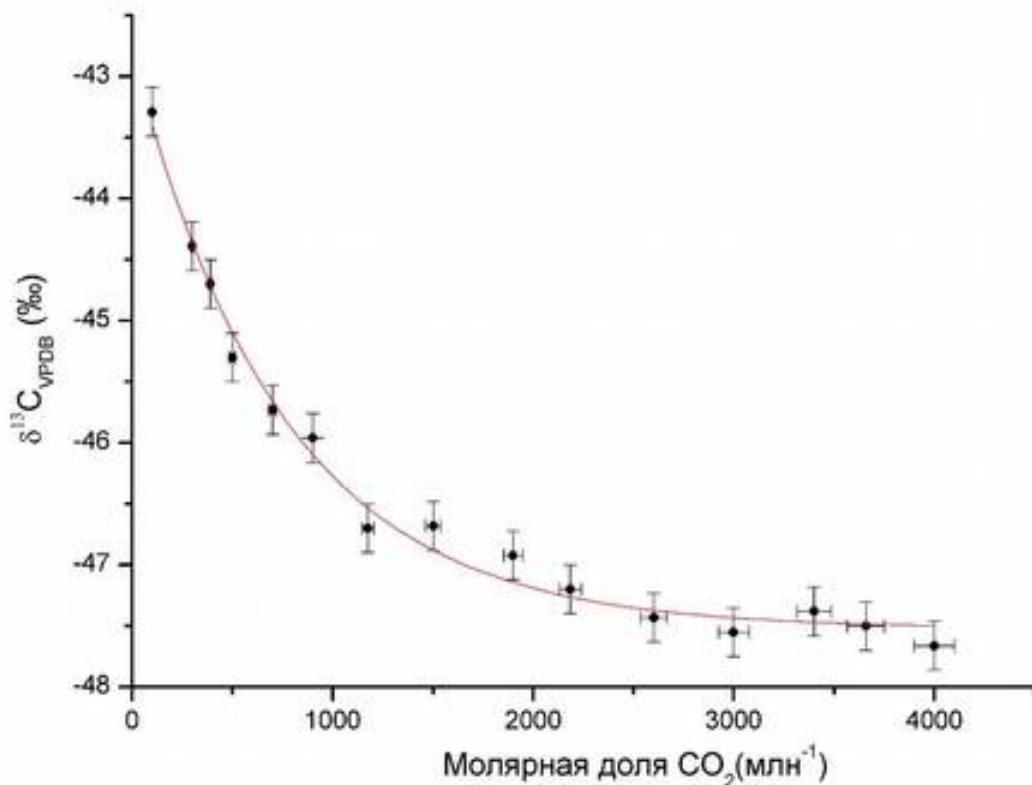


Рисунок 29. Зависимость показаний $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от молярной доли CO₂ подаваемой смеси.

Показания $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ экспоненциально уменьшаются с увеличением молярной доли CO_2 по формуле: $\delta(x) = A \cdot \exp(-x/B) + C$ (*), где $A=4,705$, $B=753,08$, $C=-47,52$. Для аппроксимации точечных значений функции $\delta(x\text{CO}_2)$ применялся метод наименьших квадратов. Среднее квадратическое отклонение коэффициента A – 0,155, B – 56,13, C – 0,07. Отклонение измеренных значений $\delta(x\text{CO}_2)$ от (*) представлено на Рисунке 30.

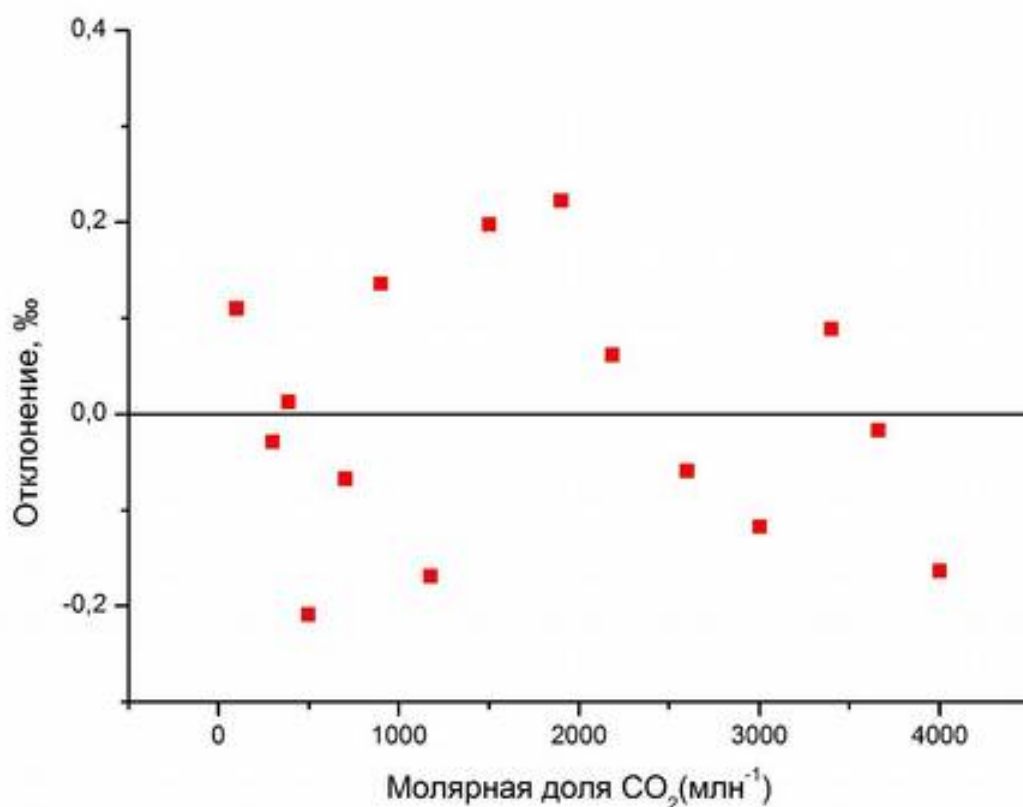


Рисунок 30. Отклонение измеренных значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от значений функции $\delta(x) = A \cdot \exp(-x/B) + C$, где $A=4,705$, $B=753,08$, $C=-47,52$.

Результаты аппроксимации сопоставимы в пределах расширенной неопределенности измерений с результатами, опубликованными в работе [32] – разница между измеренными значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, которые соответствуют значениям молярной доли 398,76 млн $^{-1}$ и 436,41 млн $^{-1}$ по расчету составила 0,14 ‰, по данным работы [32] – 0,19 ‰. Кроме того, результаты аппроксимации сопоставимы в пределах расширенной неопределенности измерений с

результатами измерений двух баллонов одинакового изотопного состава, представленными в таблице 17 – разность показаний $\delta(\text{xCO}_2 = 380 \text{ млн}^{-1}) - \delta(\text{xCO}_2 = 810 \text{ млн}^{-1})$ в случае аппроксимации – 1,24 ‰, в случае измерений – 1,4 ‰.

Результаты исследований позволили разработать процедуру внесения поправок на влияние молярной доли CO_2 . Предлагаемый порядок действий (*):

1. Регистрация показаний $X_{\text{АГС}}^{\text{И}}$ и $X_{\text{РГС}}^{\text{И}}$ молярной доли CO_2 в анализируемой и реперной газовой смеси соответственно
2. Регистрация показаний $\delta^{13}\text{C}_{\text{АГС}}^{\text{И}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{РГС}}^{\text{И}}$ анализируемой и реперной газовой смеси соответственно
3. Определение поправочного коэффициента на влияние молярной доли CO_2 по формуле:

$$\varepsilon = A \cdot [\exp(-X_{\text{АГС}}^{\text{И}}/B) - \exp(-X_{\text{РГС}}^{\text{И}}/B)]$$

где $A=4,705$, $B=753,08$

4. Определение действительного значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{АГС}}$ в анализируемой газовой смеси по формуле:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{АГС}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{АГС}}^{\text{И}} - \varepsilon - \delta^{13}\text{C}_{\text{РГС}}^{\text{И}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{РГС}}$$

где $\delta^{13}\text{C}_{\text{РГС}}$ – действительное значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ для реперной газовой смеси.

Определен критерий необходимости внесения поправки на влияние молярной доли CO_2 . В случае, если разность между молярной долей реперной газовой смеси и анализируемой меньше некоторого значения ξ вклад в расширенную неопределенность не будет превышать 0,05 ‰, следовательно, вносить поправки в показания не потребуется. Данный случай представлен в таблице 18.

Таблица 18.

Молярная доля CO ₂ в АГС, млн ⁻¹	Значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ для АГС, полученное по формуле (δ_1), ‰	Молярная доля в РГС, млн ⁻¹	Значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ для РГС, полученное по формуле (δ_2), ‰	Разность молярной доли в АГС и РГС (ξ), млн ⁻¹	Разность $\delta_1 - \delta_2$, ‰
100	-43,40	109	-43,45	9	0,05
200	-43,91	210	-43,96	10	0,05
300	-44,36	310	-44,40	10	0,04
400	-44,75	413	-44,80	13	0,05
500	-45,10	515	-45,15	15	0,05
600	-45,40	617	-45,45	17	0,05
700	-45,66	720	-45,71	20	0,05
800	-45,89	823	-45,94	23	0,05
900	-46,10	925	-46,14	25	0,05
1000	-46,27	1030	-46,32	30	0,05
1500	-46,88	1560	-46,93	60	0,05
2000	-47,19	2120	-47,24	120	0,05
2500	-47,35	2750	-47,40	250	0,05
3000	-47,43	3630	-47,48	630	0,05
3500	-47,47	5000	-47,51	1500	0,04

Следовательно, критерием необходимости внесения поправки на влияние молярной доли CO₂ является близость молярных долей CO₂ АГС и РГС. В таблице 19 представлено допустимое отклонение молярной доли CO₂ в РГС от молярной доли CO₂ в АГС в зависимости от диапазона, в котором они находятся. Например, если значение молярной доли CO₂ в АГС 200 млн⁻¹, а значение молярной доли CO₂

в РГС составляет от 181 до 209 млн⁻¹, то вклад в расширенную неопределенность не будет превышать 0,05 ‰.

Таблица 19.

Диапазон молярной доли CO ₂ , млн ⁻¹	Допускаемое отклонение молярной доли CO ₂ РГС и АГС (ξ), млн ⁻¹
от 100 до 300	9
от 400 до 600	13
от 700 до 1000	20
от 1000 до 1500	30
от 1500 до 2000	60
от 2000 до 2500	120
от 2500 до 3000	250
от 3000 до 4000	630

Таким образом, если разность молярных долей CO₂ РГС и АГС меньше значения ξ, определяемого по таблице 19, вклад в расширенную неопределенность не превышает 0,05 ‰ и вносить поправки в показания не требуется.

Если разность молярных долей CO₂ РГС и АГС больше значения ξ, определяемого по таблице 19, необходимо выполнить процедуру внесения поправок на влияние молярной доли CO₂ в соответствии с алгоритмом (*).

4.6. Зависимость показаний δ¹³C_{VPDB} от газа-разбавителя

Рекомендуемое Всемирной метеорологической организацией (WMO) значение расширенной неопределённости измерений δ¹³C_{VPDB} при анализе атмосферного воздуха составляет 0,1 ‰. Для достижения высокой точности измерений δ¹³C_{VPDB} с помощью метода спектроскопии внутрирезонаторного затухания необходимо детально исследовать факторы, влияющие на результат

измерений и разработать процедуру внесения поправок. В данном разделе исследовано влияние газов разбавителей на результат измерений.

Зависимость показаний является следствием эффектов уширения и сужения спектральных линий поглощения $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ из-за теплового движения молекул и их столкновений. К уширению спектральных линий приводит тепловое движение (эффект Доплера [33]) и межмолекулярные столкновения, которые не приводят к изменению скорости, а лишь уменьшают среднее время пребывания частиц в определенном энергетическом состоянии (уширение взаимодействиями). К сужению спектральных линий приводят столкновения с изменением скорости (эффект сужения Дике [34]).

В области спектроскопии внутрирезонаторного затухания форма линии поглощения $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ моделируется с помощью функции Галатри [35], которая одновременно описывает вышеупомянутые эффекты уширения и сужения линий. Функция Галатри имеет три параметра x , y , z , которые описывают эффекты Доплера, уширения взаимодействиями, сужения Дике соответственно. В случае спектроскопии внутрирезонаторного затухания функция Галатри определяется двумя параметрами y , z , поскольку уширение линий за счет теплового движения молекул (x) зависит только от температуры газа, которая измеряется внутри кюветы-резонатора с высокой точностью. Величина уширения взаимодействиями (y) и сужения Дике (z) зависят от газа-разбавителя. Таким образом, контур линии поглощения целевого компонента зависит только от типа газа-разбавителя.

Целевыми компонентами при определении характеристики изотопного состава $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в рамках инфракрасной спектроскопии являются $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$. Их концентрация определяется на основе измерений интенсивностей в максимуме линий поглощения $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$. В отличие от определения концентраций на основе измерения интегральных интенсивностей линий данный метод позволяет устранить погрешность, связанную с вычитанием базовой линии, но ведет к зависимости показаний от газа-разбавителя. 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. Для обеспечения высокой точности измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ выполнены исследования данной зависимости.

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 см^{-1} и $^{13}\text{CO}_2$ R(12) перехода 30012 \leftarrow 00001 с волновым числом в максимуме 6251,32 см^{-1} функцией Лоренца [33]:

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

где $x = (\nu - \nu_0)/\Delta\nu_D$, $\Delta\nu_D = 4,302 \times 10^{-7} \sqrt{T/m} \nu_0$, T – температура (К), m – масса молекулы (а.е.м.) ν_0 – волновое число в максимуме линии поглощения (см^{-1}), $y = \gamma p/\Delta\nu_D$, p – давление (атм.), γ – коэффициент уширения ($\text{см}^{-1}/\text{атм}$). Коэффициент уширения γ определяется экспериментально и зависит от газа-разбавителя. Коэффициенты уширения линий $^{12}\text{CO}_2$ R(36) и $^{13}\text{CO}_2$ R(12) приведены в [36].

Для оценки влияния газа-разбавителя на результат измерения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ были рассчитаны значения $L(0, y)$ для восьми вариантов, представленных в таблице 20.

Таблица 20. 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, γ , $\text{см}^{-1}/\text{атм}$	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

Примечания: значения коэффициента уширения для воздуха получены по формуле: $\gamma_{\text{воздух}} = 0,79\gamma_{\text{азот}} + 0,21\gamma_{\text{кислород}}$, расширенная неопределенность измерений коэффициентов уширения γ для азота составляет 0,4 %, для воздуха – 0,5%, для аргона – 0,5%.

На основе анализа таблицы 20 можно сделать вывод, что как в случае $^{12}\text{CO}_2$, так и в случае $^{13}\text{CO}_2$ контур испытывает максимальное сужение при разбавлении аргоном, чуть меньше – воздухом и минимальное сужение дает разбавление азотом.

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

Аналогично определены значения поправочных коэффициентов $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}^{\text{аргон}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}^{\text{воздух}}$, необходимые для пересчета $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}^{\text{аргон}}$ в случае разбавления аргоном относительно $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}^{\text{воздух}}$, полученного при разбавлении воздухом.

Для подтверждения расчета выполнены измерения, при которых на ЭУ подавались газовые смеси $^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_2 + \text{воздух}$, $^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_2 + \text{N}_2$, $^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_2 + \text{Ar}$ с содержанием CO_2 1000 ± 15 млн⁻¹. 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 (номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений 62151-15). Измерение расхода чистых газов выполняется с помощью тепловых регуляторов массового расхода. Предел допускаемой относительной погрешности заданного значения молярной доли целевого компонента в смеси на выходе генератора в соответствии с описанием типа вычисляется по следующей

формуле: $\pm \sqrt{2,5^2 + \left(\frac{\Delta(X_B)_P}{X_B} \cdot 100 \right)^2}$, где $\Delta(X_B)_P$ – абсолютная погрешность определения содержания целевого компонента (компонента В) в газе разбавителе, %, X_B – требуемое значение молярной доли компонента (компонента В) в смеси, %.

Результаты измерений аддитивной добавки, возникающей при замене газоразбавителя с воздуха на азот и с воздуха на аргон приведены в таблице 21. Кроме того таблица 21 содержит сравнение результатов измерений, полученных в рамках данной работы и приведенных в статье [32].

Таблица 21. Значения поправочных коэффициентов при измерениях $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в газовых смесях CO_2 с азотом, воздухом и аргонном.

	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}^{\text{азот}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}^{\text{воздух}}$, ‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}^{\text{аргон}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}^{\text{воздух}}$, ‰
Результат расчета	8,4	-40,1
Результат измерений	5,3	-42,6
Результат расчета в [32]	5,1	-21,1
Результат измерений в [32]	10,9	-41,9

Примечания: расширенная неопределенность результатов расчета определяется расширенной неопределенностью результатов измерений коэффициентов уширения γ и составляет 5,0 и 7,3 ‰ для азота и аргона соответственно; расширенная неопределенность результатов измерений составляет 0,2 и 0,7 ‰ для азота и аргона соответственно.

Результаты расчета и измерений сопоставимы в пределах расширенной неопределённости результатов расчета. Разница между измеренным и расчетным значениям для азота составляет -3,1 ‰, для аргона +2,5 ‰. Расширенная неопределенность результатов расчета для азота составляет 5,0 ‰, для аргона 7,3 ‰.

Результаты расчета сопоставимы с результатами расчета в [32] для азота, но не сопоставимы для аргона. Результаты измерений для азота сопоставимы с результатами расчета [32] для азота, но не сопоставимы с результатами измерений [32] для азота. Для аргона результаты измерений сопоставимы в пределах расширенной неопределенности измерений. Расширенная неопределенность

результатов измерений составляет 0,2 и 0,7 ‰ для азота и аргона соответственно. Несопоставимость результатов расчета для аргона объясняется неточностью расчета в [32], поскольку результат расчета в [32] значительно отличается от результата измерений в [32], а также от результата расчета и измерений в рамках данной работы.

В случае, если газ-разбавитель состоит из азота, воздуха и аргона оценить поправочный коэффициент можно по формуле:

$$\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}^{\Sigma} = \sum_i x_i \Delta_i$$

где Δ_i – поправочный коэффициент для азота $i = 1$, воздуха $i = 2$ и аргона $i = 3$, x_i – молярная доля азота $i = 1$, воздуха $i = 2$ и аргона $i = 3$ в смеси. Покажем это на примере сравнения поправочного коэффициента для воздуха (а) N_2+O_2 (б) $\text{N}_2+\text{O}_2+\text{Ar}$. Расчетное значение поправочного коэффициента составляет -0,41 ‰, значение поправочного коэффициента по формуле составляет -0,40 ‰.

Характеристика изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ для веществ природного происхождения лежит в интервале от 0 до -50 ‰. Данные, представленные в таблице 21 свидетельствуют о том, что состав газа-разбавителя существенно влияет на результат измерения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ и аддитивная добавка, связанная с изменением состава газа-разбавителя может превышать величину самого результата измерения [37]. Измеренные поправочные коэффициенты необходимы для корректировки показаний.

4.7. Бюджет неопределенности

На результат измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ влияют следующие факторы: нелинейность градуировки (f_1), эффекты памяти, связанные с сорбцией CO_2 на стенках кюветы и подводящих трубок (f_2), газ-разбавитель (f_3), молярная доля 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 – при построении градуировочной характеристики до выполнения измерений $\delta_{a,t}$, поэтому выбран тип оценивания В. Стандартную неопределенность $\delta_{a,m}$ рассчитывали как среднеквадратическое отклонение результатов измерений. Значения $\delta_{1,t}$, $\delta_{2,t}$ и их стандартной неопределенности приведены в паспортах на стандартные образцы. Оценка стандартной неопределенности фактора f_1 , обусловленного нелинейностью градуировочной характеристики выполнена в рамках международных сличений CCQM-P175 «Дельта-величина отношения стабильных изотопов углерода в меде». Стандартную неопределенность фактора f_2 , обусловленного эффектами памяти, оценивали путем подачи на ЭУ СОБ ИС с разными значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в различной последовательности. Стандартную неопределенность фактора f_3 , обусловленного влиянием газа-разбавителя оценивали за счет предварительных экспериментальных исследований, описанных в разделе 4.6. В данном случае вклад данного фактора нулевой, так как в качестве газа-разбавителя выбран один чистый газ. Стандартную неопределенность фактора f_4 , обусловленного концентрационной зависимостью показаний оценивали за счет предварительных экспериментальных исследований, описанных в разделе 4.5.

Коэффициенты чувствительности каждой входной величины определяли как частные производные уравнения измерений:

$$c(\delta_{a,m}) = \frac{\partial \delta_{a,t}}{\partial \delta_{a,m}} = \frac{\delta_{1,t} - \delta_{2,t}}{\delta_{1,m} - \delta_{2,m}}$$

$$c(\delta_{1,m}) = \frac{\partial \delta_{a,t}}{\partial \delta_{1,m}} = - \frac{(\delta_{1,t} - \delta_{2,t})(\delta_{a,m} - \delta_{1,m})}{(\delta_{1,m} - \delta_{2,m})^2} - \frac{\delta_{1,t} - \delta_{2,t}}{\delta_{1,m} - \delta_{2,m}}$$

$$c(\delta_{2,m}) = \frac{\partial \delta_{a,t}}{\partial \delta_{2,m}} = \frac{(\delta_{1,t} - \delta_{2,t})(\delta_{a,m} - \delta_{1,m})}{(\delta_{1,m} - \delta_{2,m})^2}$$

$$c(\delta_{1,t}) = \frac{\partial \delta_{a,t}}{\partial \delta_{1,t}} = \frac{\delta_{a,m} - \delta_{1,m}}{\delta_{1,m} - \delta_{2,m}} + 1$$

$$c(\delta_{2,t}) = \frac{\partial \delta_{a,t}}{\partial \delta_{2,t}} = - \frac{\delta_{a,m} - \delta_{1,m}}{\delta_{1,m} - \delta_{2,m}}$$

$$c(f_i) = \frac{\partial \delta_{a,t}}{\partial f_i} = 1$$

Бюджет неопределенности измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в газовых смесях $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ приведен в таблице 22. Расширенная неопределенность результата измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в газовых смесях $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ составляет 0,19 ‰. Данные таблицы 22 свидетельствуют о том, что наибольший вклад в суммарную неопределенность измерений вносит составляющая, обусловленная фракционированием изотопов в результате пробоподготовки. Измерения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ выполнены в СОБ ИС четыре раза.

Таблица 22. Бюджет неопределенности измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в газовых смесях CO_2+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	‰
Стандартная неопределенность типа А, u_A								0,02	‰
Стандартная неопределенность типа В, u_B								0,091	‰
Суммарная стандартная неопределенность, u_c								0,093	‰
Расширенная неопределенность, $U (k=2, P=0,95)$								0,19	‰

4.8. Выводы

По результатам исследований ЭУ подтвержден диапазон измерений молярной доли изотополога $^{13}\text{CO}_2$ в диапазоне от 1 млн⁻¹ до 40 млн⁻¹ и молярной доли изотополога $^{12}\text{CO}_2$ в диапазоне от 100 млн⁻¹ до 4000 млн⁻¹, значение абсолютного СКО (при n=4) не более 0,02 ‰ для величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ и относительное СКО не более 0,02 % для молярной доли изотопологов $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$. Исследована нестабильность градуировочной характеристики и обосновано использование газовых смесей для контроля стабильности установки.

Определены параметры, позволившие улучшить точностные характеристики ЭУ:

- разработана схема подачи газовых смесей;
- установлен оптимальный интервал усреднения показаний;
- установлена зависимость показаний $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от концентрации CO_2 подаваемой смеси;
- установлена зависимость показаний $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от газа-разбавителя;
- установлена зависимость СКО $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от концентрации CO_2 подаваемой смеси;

Полученные результаты использованы при разработке проекта методики измерений (аттестации) эталонных газовых смесей $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ в баллонах под давлением (см. Главу 6).

ГЛАВА 5. РЕЗУЛЬТАТЫ МЕЖДУНАРОДНЫХ СЛИЧЕНИЙ

Необходимым условием измерений любого рода является получение данных с известными метрологическими характеристиками. Обеспечение необходимой точности и контроль точности является основой аналитической проверки данных. Кроме ежедневного внутреннего контроля с использованием эталонных материалов необходимо проводить регулярные внешние оценки получаемых данных. Международные сличения позволяют получить независимую оценку измерительных способностей лаборатории, института и страны в целом. Участие в международных сличениях поднимает уровень значимости страны-участника на международной арене, показывает высокий уровень развития науки и техники данной страны.

Создание ЭУ позволило ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» участвовать в международных сличениях CCQM-P175 «Дельта-величина отношения стабильных изотопов углерода в меде», CCQM-K120 «Диоксид углерода в воздухе». Ниже приводятся результаты только CCQM-P175, поскольку сличения CCQM-K120 на данный момент не завершены.

Целью сличений CCQM-P175 «Дельта-величина отношения стабильных изотопов углерода в меде» было измерение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в образце меда. Образец находился в контейнере из боросиликатного стекла. Масса образца – 2 г. Организаторы сличений (LGC, TUBITAK UME) провели исследование гомогенности всех образцов с использованием EA-IRMS и специальной процедуры случайного выбора образца для анализа для исключения любых систематических ошибок. Исследование краткосрочной стабильности было выполнено для разных температур (4 и 60 °C) в четыре произвольных момента времени в течении недели. Долгосрочная стабильность исследовалась при температуре 25 °C в течении года. Измерения проводились дважды в месяц. Результаты показали, что изотопный состав различных проб меда не отличался друг от друга и не менялся в процессе исследований стабильности.

Для измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в образце меда использовалась ЭУ, описанная в Главе 3. Масса образца меда для одного сжигания составила 0,09 г. Из полученного в результате сжигания диоксида углерода приготовлены три смеси с номинальными значениями концентраций 0,2 %. Измерения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в каждой смеси выполнены минимум по четыре раза. Результаты измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ с учетом неопределенности измерений представлены в Таблице 23 и на Рисунке 31. На Рисунке 31 приведено опорное значение сличений. Отклонение измеренного значения от опорного значения сличений ($-24,095 \pm 0.039$ ‰) составило 0,1 ‰.

Таблица 23. Результат и расширенная неопределенность измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в анализируемом образце меда.

Измеряемая величина	Результат измерений, ‰	Суммарная стандартная неопределенность, ‰	Расширенная неопределенность измерений, при коэффициенте охвата $k = 2$, ‰
$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	-24,2	0,45	0,9

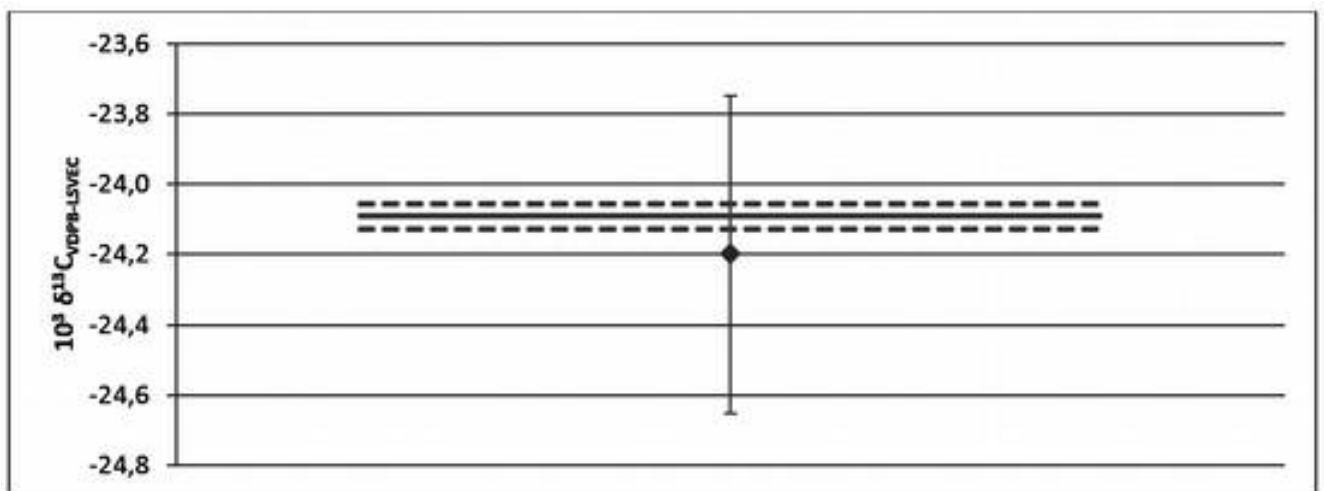


Рисунок 31. Результат и суммарная стандартная неопределенность измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в анализируемом образце меда.

Горизонтальная сплошная линия показывает опорное значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, горизонтальные штриховые линии – суммарную стандартную неопределенность опорного значения ($k=1$). Вертикальными линиями показана суммарная стандартная неопределенность ($k=1$) измеренного значения.

Бюджет неопределенности измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в образце меда приведен в таблице 24.

Таблица 24. Бюджет неопределенности измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в образце меда.

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.
$\delta_{a,m}$	-24,10	‰	0,08	‰	А, норм.	0,998	‰	0,08	‰
$\delta_{1,m}$	-5,73	‰	0,122	‰	В, норм.	-0,30	‰	-0,04	‰
$\delta_{2,m}$	-32,17	‰	0,081	‰	В, норм.	-0,70	‰	-0,06	‰
$\delta_{1,t}$	-5,764	‰	0,032	‰	В, равн.	0,30	‰	0,01	‰
$\delta_{2,t}$	-32,151	‰	0,05	‰	В, равн.	0,70	‰	0,03	‰
f_1	-	‰	0,03	‰	В, равн.	1,00	‰	0,03	‰
f_2	-	‰	0,02	‰	В, равн.	1,00	‰	0,02	‰
f_3	-	‰	-	‰	В, равн.	-	‰	-	‰
f_4	0,17	‰	0,035	‰	В, равн.	1,00	‰	0,04	‰
$\delta_{a,t}$	-24,20	‰							
Стандартная неопределенность типа А, u_A								0,08	‰
Стандартная неопределенность типа В, u_B								0,092	‰
Суммарная стандартная неопределенность, u_c								0,121	‰
Расширенная неопределенность, $U (k=2, P=0,95)$								0,24	‰

Наибольший вклад в суммарную неопределенность измерений вносит составляющая, обусловленная фракционированием изотопов в результате пробоподготовки международного образца кальцита IAEA-CO-8. В результате пиролиза и разбавления полученного СФ азотом значение концентрации СФ в смеси составило величину на 9,8 % меньшую, чем предполагалось. Поэтому в

суммарную неопределённость была введена поправка. Кроме того, был выполнен анализ литературы по данной тематике [9], [13], в результате чего установлено диапазон значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в меде из разных регионов Европы и Америки: от -26,0 до -24,2 ‰ со средним значением -25,1 ‰. На основании этого было принято решение увеличить значение расширенной неопределенности до 0,9 ‰.

Выводы

В международных сличениях CCQM-P175 «Дельта-величина отношения стабильных изотопов углерода в меде» 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 ‰. Результат участия «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в сличениях положительный.

Участие в международных сличениях подтвердило правильность результатов измерений, получаемых на разработанной ЭУ.

ГЛАВА 6. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ СРЕДСТВ ПОВЕРКИ И КАЛИБРОВКИ

Как было отмечено в Главе 2 быстрое развитие отечественного парка аналитических приборов определения изотопного состава углерода в жидких, твердых и газообразных средах невозможно без разработки и выпуска нового типа отечественных СОБ ИС, прослеживаемых к международному эталону VPDB. Разработка СОБ ИС описана в Главе 2. Изготовление и аттестация разработанных СОБ ИС будет описана в данной главе.

В соответствии с разработанными техническими и метрологическими требованиями к СОБ ИС для их изготовления в качестве исходных использованы чистые газы: $^{12}\text{CO}_2$ CLM-477-0 и $^{13}\text{CO}_2$ CLM-185-0 производства «Cambridge Isotope Laboratories, Inc.», США (копии паспортов в Приложениях Г, Д). Заявленная производителем массовая доля основного изотополога для CLM-477-0 составила 99,99 %, для CLM-185-0 – 99 %, что соответствует установленным требованиям к исходным чистым газам. В качестве газа-разбавителя использован азот, аттестованный на государственном первичном эталоне ГЭТ 154-2011 в качестве первичного эталонного чистого газа (ПЭЧГ) с содержанием основного компонента – 99,99986 % (копия протокола аттестации в Приложении Е). Значение относительной расширенной неопределенности от влияния встречных примесей $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ составило менее 0,0002%, что значительно меньше относительной расширенной неопределенности гравиметрического приготовления газовых смесей. С целью обеспечения однородности состава и стабильности метрологических характеристик смесей использовались специализированные баллоны из алюминия Luxfer с покрытием Aculife IV объемом 5 дм³.

Исходя из метрологических требований к СОБ ИС был использован гравиметрический метод приготовления с двукратным разбавлением [29]. Изготовление выполнялось в соответствии с методикой Хд 1.456.441 МИ1 «Методика гравиметрического приготовления и аттестации расчетным методом

первичных эталонных газовых смесей в баллонах под давлением на эталонных установках А4-1, А4-2 и А4-3» по схеме, представленной на рисунке 32.

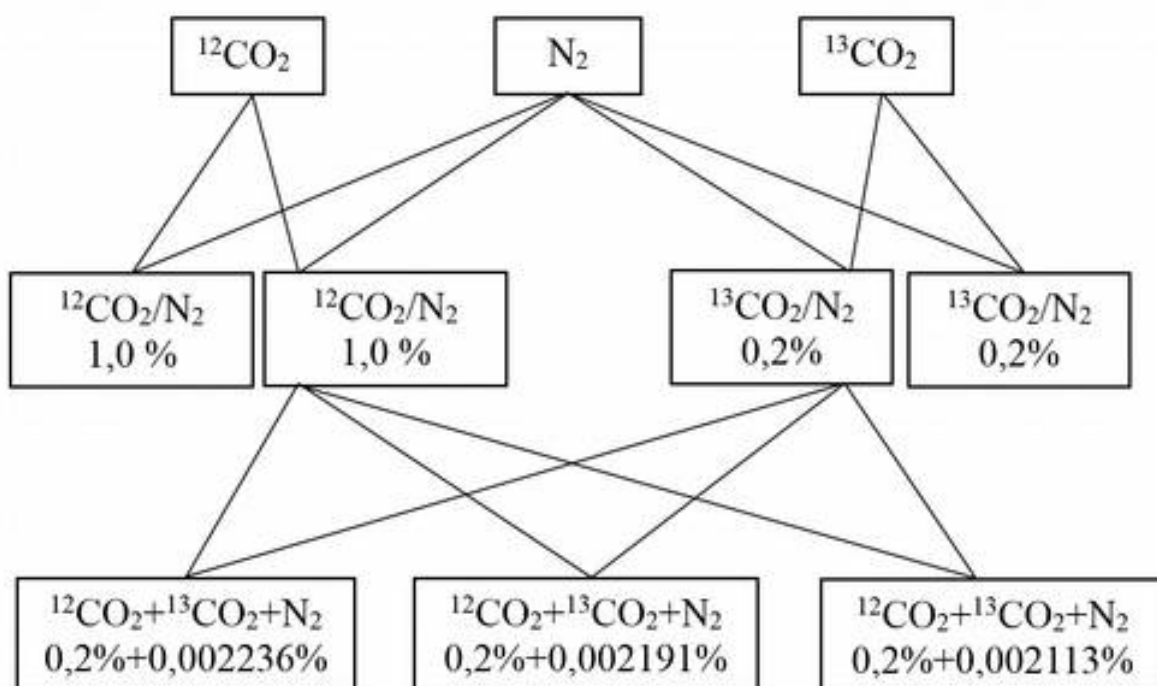


Рисунок 32. Схема приготовления СОБ ИС.

На первом этапе из исходных чистых газов были приготовлены промежуточные газовые смеси состава: $^{12}\text{CO}_2$ (1,0 %)/ N_2 в количестве двух штук и $^{13}\text{CO}_2$ (0,2 %)/ N_2 в количестве двух штук.

Расчет расширенной неопределенности молярной доли целевых компонентов $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ в приготовленных смесях был выполнен в соответствии с алгоритмом расчета, приведенном в Приложении Е методики измерений Хд 1. 456.441 МИ1 «Методика гравиметрического приготовления и аттестации расчетным методом первичных эталонных газовых смесей в баллонах под давлением на эталонных установках А4-1, А4-2 и А4-3». Результаты гравиметрического приготовления промежуточных газовых смесей представлены в таблице 25.

Таблица 25.

Баллон		Газовая смесь, приготовленная гравиметрическим методом		
№	Объем, дм ³	Наименование компонента	Значение молярной доли определяемого компонента, %	Относительная расширенная неопределенность (при k=2) значения молярной доли определяемого компонента ($U_{\text{прав}}$), %
D1580 24	5	¹² CO ₂	1,0032	0,64
		N ₂	остальное	
D1580 28	5	¹² CO ₂	1,0084	0,64
		N ₂	остальное	
D1580 30	5	¹³ CO ₂	0,20131	0,35
		N ₂	остальное	
D1580 32	5	¹³ CO ₂	0,2002	0,35
		N ₂	остальное	

В соответствии с процедурой приготовления первичных эталонных газовых смесей (ПЭГС) [39] выполнена верификация приготовленных СОБ ИС на разработанной ЭУ (методика измерений Хд 1.456.437 МИЗ «Процедура верификации первичных эталонных газовых смесей»). Результаты верификации промежуточных газовых смесей признаны положительными и представлены в таблице 26.

Таблица 26.

№ балла	Наименование определяемого компонента	Аналитические сигналы, усл.ед.	СКО ед., % отн.	Количество измер.	Относительное отклонение газовых смесей (L), %	Относительная расширенная неопределенность (при k=2) верификации ($U_{вер}$), %	Условие положительного результата верификации $L \leq U_{вер}$
D158 024	$^{12}\text{CO}_2$	9987	0,7	9	0,12	0,5	да
D158 028	$^{12}\text{CO}_2$	10027	0,7	9		0,5	да
D158 030	$^{13}\text{CO}_2$	1873	0,4	9	0,20	0,27	да
D158 032	$^{13}\text{CO}_2$	1859	0,4	9		0,27	да

Учитывая положительный результат верификации, а также выполнение для каждой смеси условия $U_{вер} \leq U_{грав}$, подготовленным промежуточным СОБ ИС присваивается статус ПЭГС с метрологическими характеристиками, указанными в таблице 26.

Учитывая отсутствие возможности аттестации на примеси исходных чистых газов, кроме азота (отсутствие изотопного масс спектрометра для анализа $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$) выполнена процедура обратного пересчета содержания основного

изотополога в исходных газах за счет измерения содержания изотопологов в промежуточных смесях на ЭУ. В результате обратного пересчета заявленные производителем массовые доли основного изотополога $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ подтверждены.

На втором этапе из промежуточных газовых смесей приготовлены гравиметрическим методом эталонные газовые смеси состава: $^{12}\text{CO}_2(0,2\%)+^{13}\text{CO}_2(0,002236\%)/\text{N}_2$, $^{12}\text{CO}_2(0,2\%)+^{13}\text{CO}_2(0,002191\%)/\text{N}_2$, $^{12}\text{CO}_2(0,2\%)+^{13}\text{CO}_2(0,002113\%)/\text{N}_2$. Указанные содержания $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ выбраны исходя из диапазона значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ стандартных образцов (см. Главу 2), а также зависимости значения СКО результатов измерений от концентрации СФ (см. Главу 4).

Расчет расширенной неопределенности молярной доли целевых компонентов $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ в приготовленных смесях был выполнен в соответствии с алгоритмом расчета, приведенном в Приложении Е методики измерений Хд 1. 456.441 МИ1 «Методика гравиметрического приготовления и аттестации расчетным методом первичных эталонных газовых смесей в баллонах под давлением на эталонных установках А4-1, А4-2 и А4-3». Результаты гравиметрического приготовления целевых газовых смесей представлены в таблице 27.

Таблица 27.

Баллон		Газовая смесь, приготовленная гравиметрическим методом		
№	Объем, дм ³	Наименование компонента	Значение молярной доли определяемого компонента, %	Относительная расширенная неопределенность (при k=2) значения молярной доли определяемого компонента $(U_{расв}), \%$
D158 033	5	¹² CO ₂	0,2	0,65
		¹³ CO ₂	0,002236	0,36
		N ₂	остальное	
D158 036	5	¹² CO ₂	0,2	0,65
		¹³ CO ₂	0,002191	0,36
		N ₂	остальное	
D158 041	5	¹² CO ₂	0,2	0,65
		¹³ CO ₂	0,002113	0,36
		N ₂	остальное	

В соответствии с процедурой приготовления ПЭГС выполнена верификация на ЭУ приготовленных газовых смесей (методика измерений Хд 1.456.437 МИЗ «Процедура верификации первичных эталонных газовых смесей»). Результаты верификации целевых газовых смесей признаны положительными и представлены в таблице 28.

Таблица 28.

№ баллона	Наименование определяемого компонента	Аналитические сигналы, усл.ед.	СКО ед., % отн.	Количество изм.	Относительное отклонение газовых смесей (L), %	Относительная расширенная неопределенность (при k=2) верификации ($U_{вер}$), %	Условие положительного результата верификации $L \leq U_{вер}$
D1580 33	$^{12}\text{CO}_2$	1998	0,7	9	-	0,5	да
	$^{13}\text{CO}_2$	21,02	0,4		-	0,27	
D1580 36	$^{12}\text{CO}_2$	2003	0,7	9	0,25	0,5	да
	$^{13}\text{CO}_2$	20,62	0,4		0,11	0,27	
D1580 41	$^{12}\text{CO}_2$	1996	0,7	9	0,1	0,5	да
	$^{13}\text{CO}_2$	19,82	0,4		0,22	0,27	

Учитывая положительный результат верификации, а также выполнение для каждой смеси условия $U_{вер} \leq U_{грав}$ подготовленным целевым СОБ ИС присваивается статус ПЭГС с метрологическими характеристиками, указанными в таблице 27.

Прослеживаемость измерений $\delta^3\text{C}_{VPDB}$ в подготовленных СОБ ИС к VPDB обеспечена за счет передачи единицы измерений от ЭУ, отградуированной по стандартным образцам IAEA-CO-8, IAEA-CH-7 (см. Главу 2).

Сравнение метрологических характеристик разработанных СОБ ИС и требований к определению изотопного состава (Таблица 5) показывает, что СОБ ИС могут быть использованы в качестве средств контроля не только ИИКА, но и ИМС.

Для исследования стабильности изготовленных стандартных образцов были выполнены измерения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в приготовленных смесях шесть раз, период выполнения измерений составил 2 месяца. Результаты представлены в таблице 29. Измерения выполнялись на эталонном анализаторе внутривибраторного затухания Picarro G2131i. Измерения выполнялись в режиме компарирования с международными стандартными образцами IAEA-CO-8, IAEA-CH-7 стабильность которых официально подтверждена [2].

Таблица 29. Исследование стабильности стандартных образцов изотопного состава углерода – газовых смесей $^{12}\text{CO}_2+^{13}\text{CO}_2+\text{N}_2$ в баллонах под давлением.

№ баллона	Результат измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$					
	11.04.16	16.06.16	1.08.16	11.10.16	15.12.16	20.02.17
D158033	-4,6	-4,7	-4,7	-4,6	-4,8	-4,7
D158036	-25,4	-25,3	-25,4	-25,4	-25,3	-25,5
D158041	-53,2	-53,2	-53,1	-53,3	-53,2	-53,1

Выводы

Процедура приготовления СОБ ИС позволила разработать методику измерений (аттестации) эталонных газовых смесей $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ в баллонах под давлением, которая представлена в Главе 7.

Приготовленные СОБ ИС будут использоваться для контроля стабильности ЭУ во всем диапазоне измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, в частности в точках -5 ‰, -25 ‰, -50 ‰.

Разработанные СОБ ИС могут быть использованы в качестве средств контроля не только ИИКА, но и ИМС.

ГЛАВА 7. РАЗРАБОТКА ПРОЕКТА МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ ОТНОШЕНИЯ ИЗОТОПОВ $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ С ЦЕЛЬЮ АТТЕСТАЦИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В БАЛЛОНАХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В рамках работ, описанных в Главе 6 были изготовлены СОБ ИС с аттестованными значениями молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$. Полученные результаты использованы при разработке проекта методики измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ с целью аттестации газовых смесей диоксида углерода в баллонах под давлением, приведенной в Приложении А. Проект методики разработан для проведения измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ с целью аттестации газовых смесей диоксида углерода в баллонах под давлением на Государственном первичном эталоне единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2016, и, таким образом, выполняющих функцию эталонов сравнения.

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,готавливаемых из чистых газов $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ и 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 внутривибраторного 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 газа-разбавителя и молярной доли CO_2 и, 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 ЛИТЕРАТУРЫ

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., Wong B.. 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. Edith Cien Fuegos et al. Carbon isotopic composition of Mexican honey. Journal of Apicultural Research 36(3/4), 1997, p. 170
10. Kelly S. et al. Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. Trends in Food Science & Technology 16 2005 p. 555–567

11. ГОСТ 32710-2014 «Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Идентификация. Метод определения отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ спиртов и сахаров в винах и суслах»
12. F. Angerosa, O. Breas, S. Contento, C. Guillou, F. Reniero, and E. Sada, "Application of Stable Isotope Ratio Analysis to the Characterization of the Geographical Origin of Olive Oils" in *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volume 47, 1999, Pages 1013-1017
13. Antje Schellenberg et.al. Multielement stable isotope ratios (H, C, N, S) of honey from different European regions. *Food Chemistry* 121 (2010) 770–777
14. F. Camin, K. Wietzerbin, A. B. Cortes, G. Haberhauer, M. Lees, and G. Versini, "Application of Multielement Stable Isotope Ratio Analysis to the Characterization of French, Italian, and Spanish Cheeses" in *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volume 52, 2004, Pages 6592-6601.
15. O. Schmidt, J.M. Quilter, B. Bahar, A.P. Moloney, C.M. Scrimgeour, I.S. Begley, and F.J. Monahan, "Inferring the Origin and Dietary History of Beef from C, N, S Stable Isotope Ratio Analysis" in *Food Chemistry*, Volume 91, 2005, Pages 545-549
16. Nicole S. Khan et.al. The application of $\delta^{13}\text{C}$, TOC and C/N geochemistry to reconstruct Holocene relative sea levels and paleoenvironments in the Thames Estuary, UK. *Journal of Quaternary Science*. Volume 30, Issue 5, July 2015, Pages 417–433
17. A. O'Keefe, D. A. G. Deacon. Cavity ringdown optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Rev. Sci. Instrum.* 59, 2544 (1988)
18. Zeland Muccio and Glen P. Jackson. Isotope ratio mass spectrometry. *Analyst*, 2009, 134, Page 214
19. 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
20. H. Chen et.al. High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO_2 and CH_4) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique. *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 375–386, 2010

21. Brochure: MAT 253 - The Gold Standard for Isotope Ratio MS, www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAAEGAATFABHMZZZ
22. Elflein et al, 2008, *Apidologie*, 39, 574–587. Improved detection of honey adulteration by measuring differences between $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ stable carbon isotope ratios of protein and sugar compounds with a combination of elemental analyzer - isotope ratio mass spectrometry and liquid chromatography - isotope ratio mass spectrometry ($\delta^{13}\text{C}$ -EA/LC-IRMS).
23. Hilkert, A. Investigating $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Isotope Ratios of Methane-Pentane in Natural Gas by GC-IRMS. Thermo Fisher Scientific Application Note No. 30088, pp 2
24. Brochure: Picarro G2131i Isotopic CO_2 Analyzer Datasheet, www.picarro.com/products_solutions/isotope_analyzers/13c_for_co2
25. Automated Measurement of $\delta^{13}\text{C}$ for Identifying Edible Oils. Picarro Application Note No. 18, 2-3, www.picarro.com/cn/node/444
26. Combustion Module-CRDS for $\delta^{13}\text{C}$ analysis of imported honey and detection of adulteration. Picarro Application Note No. 22, 4, www.picarro.com/cn/node/440
27. Malvin Bjorøy, Keith Hall Janine Jumeau. Stable carbon isotope ratio analysis on single components in crude oils by direct gas chromatography—*isotope analysis*. *Trends in Analytical Chemistry*. Volume 9, Issue 10, November–December 1990, Pages 331-337
28. ГОСТ 8.578-2014 Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах. Стандартинформ, М., 2014, с.14.
29. ИСО 6142:2001 Анализ газов. Приготовление газовых смесей для калибрования. Гравиметрический метод (ISO 6142:2001 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method)
30. Проблемы аналитической химии. Том 15. Изотопная масс-спектрометрия легких газообразующих элементов. Физматлит, 2011
31. ГОСТ 3877-88 «Нефтепродукты. Метод определения серы сжиганием в калориметрической бомбе»

32. 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
33. М.А. Ельяшевич «Атомная и молекулярная спектроскопия», М., ГИФМЛ, 1962
34. Dicke, R.: The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines, *Phys. Rev.*, 89, 472–473, 1953
35. Galatry, L.: Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines, *Phy. Rev.* 122, 1218–1223, 1961
36. Nakamichi et al. Buffer-gas pressure broadening for the (30(0)1)(III) \leftarrow (000) band of CO_2 measured with continuous-wave cavity ring-down spectroscopy. *Physical chemistry chemical physics*, 2006
37. 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
38. H. Nara, H. Tanimoto, Y. Tohjima “Effect of air composition (N_2 , O_2 , Ar, and H_2O) on CO_2 and CH_4 measurement by wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy: calibration and measurement strategy”, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 2689–2701, 2012
39. ИСО 6143:2001 Газовый анализ. Методы сравнения для определения и проверки состава калибровочных газовых смесей
40. 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

ПРИЛОЖЕНИЯ

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

Проект МИ распространяется на ЭГС – эталоны сравнения (далее – ЭС) состава $^{13}\text{CO}_2+^{12}\text{CO}_2+\text{N}_2$ в баллонах под давлением, предназначенные для передачи молярной доли $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{CO}_2$ и характеристики изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ разрядным рабочим эталонам в соответствии с ГОСТ 8.578–2014 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах».

1. Характеристики неопределенности измерений.

Диапазоны измерений и неопределённости измерений приведены в таблице 30.

Таблица 30. Метрологические характеристики ЭУ при аттестации ЭС.

Измеряемая величина	Диапазон измерений	Стандартная неопределенность (оценка типа А) результата измерений (для $n = 4$), u_A		Стандартная неопределенность (оценка типа В) результата измерений, u_B		Расширенная неопределённость результата измерений (при $k = 2$), $U(X^{\text{ЭС}})$	
		Абсолютная, ‰	Относительная, %	Абсолютная, ‰	Относительная, %	Абсолютная, ‰	Относительная, %
Молярная доля $^{12}\text{CO}_2$	от 100 до 4000 млн ⁻¹	-	0,01	-	0,75	-	1,5
Молярная доля $^{13}\text{CO}_2$	от 1 до 40 млн ⁻¹	-	0,01	-	0,75	-	1,5
$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	от -55 до -4 ‰	0,02	-	0,25	-	0,5	-

2. Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы.

Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы приведены в таблице 31.

Таблица 31.

№ п/п	Наименование	Нормативные документы
1	Анализатор Picarro G2131-i	
2	Первичные эталонные газовые смеси (далее – ПЭГС) состава $^{13}\text{CO}_2+^{12}\text{CO}_2+\text{N}_2$ в баллонах под давлением	
4	Азот особой чистоты 1 сорта в баллоне под давлением	ГОСТ 9392-74
5	Редуктор баллонный одноступенчатый БКО-50-4	
6	Вентиль точной регулировки	ТУ 5Л4.463.003-02
7	Измеритель параметров микроклимата «Метеоскоп». Диапазон измерения температуры от минус 10°C до 50°C; диапазон измерения влажности от 3 % до 98 %; диапазон измерения атмосферного давления от 80 до 110 кПа.	ТУ 43 1110-002-18446736-05
8	Трубка фторопластовая	
9	Трубка поливинилхлоридная (ПВХ) 6x1,5 мм	ТУ 64-2-286-79
10	Стандартные образцы отношения изотопов $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, рекомендованные IUPAC	IUPAC technical report (Brand et al, Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis (IUPAC Technical Report), Pure Appl Chem, 2014, 86, 425-467)
11	Система автоматической подачи газовых смесей (далее – САПГС)	
12	Внешний вакуумный насос	
Примечание: допускается замена вспомогательного оборудования на аналогичное, не уступающее по своим характеристикам вышеперечисленным.		

3. Метод измерений.

Измерения молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ и величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ЭС проводят методом компарирования с ПЭГС состава $^{13}\text{CO}_2+^{12}\text{CO}_2+\text{N}_2$ в баллонах под давлением на ЭУ.

4. Требования безопасности.

4.1 Помещение, в котором проводят измерения, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

4.2 Концентрации вредных компонентов в воздухе рабочей зоны должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.005.

4.3 При работе с газовыми смесями в баллонах под давлением соблюдают «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением», утвержденные Госгортехнадзором.

4.4 При монтаже и работе с приборами соблюдают требования «Правил технической эксплуатации электроустановок» и «Правил техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей», утвержденные органами Госэнергонадзора.

4.5 К работе допускаются лица, ознакомленные с Правилами хранения и применения ГЭТ 154 и прошедшие инструктаж по технике безопасности.

5. Требования к квалификации оператора.

К выполнению измерений и обработке результатов измерений допускаются сотрудники отдела, являющиеся ответственными за функционирование ЭУ, ознакомившиеся с данной методикой измерений, руководством по эксплуатации на ЭУ (далее - РЭ), освоившие метод и уложившиеся в нормативы при выполнении процедур контроля точности результатов измерений.

6. Условия проведения измерений.

При выполнении измерений на ЭУ должны выполняться следующие условия:

- диапазон температуры окружающего воздуха, °С: от 15 до 25;
- диапазон относительной влажности окружающего воздуха, %: от 30 до 80;
- диапазон атмосферного давления, кПа: от 90,6 до 104,8;
- напряжение питания переменного тока, В: 220 ± 22 ;
- частота питания переменного тока, Гц: 50 ± 1 ;
- производственные вибрации: не более 0,1 мм и частотой не более 25 Гц.

7. Подготовка к выполнению измерений.

7.1 Перед проведением измерений ЭС и ПЭГС выдерживают в помещении, в котором проводят измерения, не менее 12 ч.

7.2 ЭУ подготавливают к работе в соответствии с РЭ.

8. Выполнение измерений.

8.1. Выполнение измерений молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ в ЭС.

8.1.1. Выбирают ПЭГС с молярной долей $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ отличающейся не более чем на 50 % от значений молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ в ЭС.

8.1.2. Подают на ЭУ газовые смеси в следующем порядке: НГС-ЭС-НГС-ПЭГС-НГС. Данная схема соответствует одной серии измерений. Регистрируют $n=4$ серий измерений. Время подачи каждой ГС – 5 минут.

8.1.3. Регистрируют $n=4$ показаний ЭУ для ПЭГС $A_i^{\text{ПЭГС}}$ ($i=1\dots n$)

8.1.4. Регистрируют $n=4$ показаний для ЭС $A_i^{\text{ЭС}}$ ($i=1\dots n$)

8.1.5. Убеждаются в отсутствии монотонного возрастания или убывания показаний в ряду $i=1\dots n$.

8.1.6. Регистрируют $m=9$ показаний для НГС $A_j^{\text{НГС}}$ ($j=1\dots m$)

8.1.7. Убеждаются в отсутствии монотонного возрастания или убывания показаний в ряду $j=1\dots m$.

8.2. Выполнение измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ЭС.

8.2.1. Выбирают две ПЭГС: ПЭГС1, ПЭГС2 с молярной долей $^{12}\text{CO}_2$ отличающейся не более чем на 3 % от значения молярной доли $^{12}\text{CO}_2$ в ЭС. В случае отсутствия данных ПЭГС возможно разбавление ПЭГС азотом особой чистоты 1 сорта до требуемых значений молярной доли $^{12}\text{CO}_2$. Значение отношения изотопов $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в первой ПЭГС должно быть больше, во второй ПЭГС – меньше, чем значение отношения изотопов в ЭС.

8.2.2. Подают на ЭУ газовые смеси в следующем порядке: НГС-ПЭГС1-НГС-ЭС-НГС-ПЭГС2-НГС. Данная схема соответствует одной серии измерений. Регистрируют $n=4$ серий измерений. Время подачи ПЭГС1, ЭС, ПЭГС2 – 10 минут. Время подачи НГС – 1 минута.

8.2.3. Регистрируют $n=4$ показаний ЭУ для ПЭГС1 $B_i^{\text{ПЭГС1}}$ ($i=1\dots n$)

8.2.4. Регистрируют $n=4$ показаний ЭУ для ПЭГС2 $B_i^{\text{ПЭГС2}}$ ($i=1\dots n$)

8.2.5. Регистрируют $n=4$ показаний для ЭС $B_i^{\text{ЭС}}$ ($i=1\dots n$)

8.2.6. Убеждаются в отсутствии монотонного возрастания или убывания показаний в ряду $i=1\dots n$.

9. Обработка результатов измерений.

9.1. Обработка результатов измерений молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$.

9.1.1. Для каждой серии измерений вычисляют значение молярной доли целевого компонента в ЭС по формуле (1):

$$X_i^{\text{ЭС}} = \frac{A_i^{\text{ЭС}} - \frac{1}{2} \cdot (A_j^{\text{НГС}} + A_{j+1}^{\text{НГС}})}{A_i^{\text{ПЭГС}} - \frac{1}{2} \cdot (A_{j+1}^{\text{НГС}} + A_{j+2}^{\text{НГС}})} \cdot X^{\text{ПЭГС}}, \quad (1)$$

где $X^{\text{ПЭГС}}$ – указанное в паспорте значение молярной доли целевого компонента в ПЭГС, порядковый номер j выбирается так, чтобы показание $A_j^{\text{НГС}}$ соответствовало показанию анализатора при подаче первой НГС в серии.

9.2.2. Убеждаются в отсутствии монотонного возрастания или убывания показаний в ряду $i=1 \dots n$.

9.2.3. Рассчитывают значение молярной доли целевого компонента в ЭС по формуле (2):

$$X^{\text{ЭС}} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i^{\text{ЭС}}}{n} \quad (2)$$

9.2.4. Рассчитывают относительное СКО результатов измерений молярной доли целевого компонента в ЭС $S_1^{\text{ЭС}}$ по формуле (3):

$$S_1^{\text{ЭС}} = \frac{1}{X^{\text{ЭС}}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i^{\text{ЭС}} - X^{\text{ЭС}})^2}{n - 1}} \quad (3)$$

9.2.5. Полученное значение СКО не должно превышать допустимых значений, указанных в Таблице 30. Если данное условие не выполняется, необходимо произвести повторные измерения.

9.2. Обработка результатов измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ЭС.

9.2.1. Для каждой серии измерений вычисляют значение отношения изотопов в ЭС по формуле (4):

$$Y_i^{\text{ЭС}} = k \cdot B_i^{\text{ЭС}} + b, \quad (4)$$

где

$$k = \frac{Y^{\text{ПЭГС1}} - Y^{\text{ПЭГС2}}}{B_i^{\text{ПЭГС1}} - B_i^{\text{ПЭГС2}}}, \quad (5)$$

где $Y^{\text{ПЭГС1}}$, $Y^{\text{ПЭГС2}}$ – указанное в паспорте значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ПЭГС1 и ПЭГС2.

$$b = Y^{\text{ПЭГС1}} - \frac{Y^{\text{ПЭГС1}} - Y^{\text{ПЭГС2}}}{B_i^{\text{ПЭГС1}} - B_i^{\text{ПЭГС2}}} \cdot B_i^{\text{ПЭГС1}} \quad (6)$$

9.2.2. Убеждаются в отсутствии монотонного возрастания или убывания показаний в ряду $i=1 \dots n$.

9.2.3. Рассчитывают значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ЭС по формуле (7):

$$Y^{\text{ЭС}} = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i^{\text{ЭС}}}{n} \quad (7)$$

9.2.4. Рассчитывают СКО результатов измерений отношения изотопов $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ЭС $S_2^{\text{ЭС}}$ по формуле (8):

$$S_2^{\text{ЭС}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i^{\text{ЭС}} - Y^{\text{ЭС}})^2}{n - 1}} \quad (8)$$

9.2.5. Полученное значение СКО не должно превышать допустимых значений, указанных в Таблице 30. Если данное условие не выполняется, необходимо произвести повторные измерения.

10. Оценивание неопределенности измерений.

10.1. Значения неопределённости измерений были оценены перед началом применения данной МИ. Полученные значения расширенной неопределенности измерений указаны в Таблице 30.

10.2. Стандартную неопределенность, оцененную по типу А, рассчитывали по формуле

$$u_A = \frac{S_p^{\text{ЭС}}}{\sqrt{n}}, \quad (9)$$

где $p = 1$ соответствует измерениям молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ в ЭС, $p = 2$ – измерениям отношения изотопов $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ЭС. Значения $S_p^{\text{ЭС}}$ установлены при исследовании ЭУ и указаны в Приложении А1.

10.3. Стандартную неопределенность, оцененную по типу В, рассчитывали по формуле

$$u_B = \sqrt{\left(\frac{U(X^{\text{ПЭГС}})}{2}\right)^2 + (u_{\text{гр}})^2}, \quad (10)$$

где $U(X^{\text{ПЭГС}})$ – расширенная неопределенность молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ или отношения изотопов $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ПЭГС при коэффициенте охвата $k = 2$, указанная в паспорте ПЭГС,

$u_{\text{гр}}$ – стандартная неопределенность градуировки, установленная при исследовании ЭУ и указанная в Приложении А1.

10.4. Суммарную стандартную неопределенность рассчитывали по формуле

$$u = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \quad (11)$$

10.5. Расширенную неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$ рассчитывали по формуле

$$U(X^{\text{ЭС}}) = 2 \cdot u \quad (12)$$

11. Контроль точности результатов измерений.

11.1 Контроль точности измерений, проводимых в соответствии с настоящим проектом методики измерений, включает контроль:

- стандартной неопределенности, оцененной по типу А, u_A ;

– расширенной неопределенности, U .

11.2 Стандартную неопределенность u_A результата измерений молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ и величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ контролируют каждый раз при выполнении измерений по настоящему проекту методики.

Результаты контроля стандартной неопределенности u_A считают положительными, если при обработке результатов измерений полученные значения стандартной неопределенности u_A не превышают значений, указанных в Таблице 30.

11.3 Расширенную неопределенность U контролируют путем выполнения измерения молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ или величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в исследуемой ПЭГС и проверке выполнения условия

$$|X_{\text{ИЗМ}}^{\text{ПЭГС}} - X^{\text{ПЭГС}}| \leq \sqrt{U^2 + [U(X^{\text{ПЭГС}})]^2}, \quad (13)$$

где $X^{\text{ПЭГС}}$ – значение молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ или величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в исследуемой ПЭГС, указанное в паспорте;

$X_{\text{ИЗМ}}^{\text{ПЭГС}}$ – измеренное значение молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ или величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в исследуемой ПЭГС, полученное при выполнении измерений по настоящему проекту методики;

$U(X^{\text{ПЭГС}})$ – расширенная неопределенность молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ или величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в исследуемой ПЭГС (при коэффициенте охвата $k = 2$), указанная в паспорте;

U – расширенная неопределенность молярной доли $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ или величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в исследуемой ПЭГС (при коэффициенте охвата $k = 2$), полученная при выполнении измерений по настоящему проекту методики (Таблица 30).

Если условие (13) не выполняется, необходимо выявить и устранить причину, провести повторный контроль согласно 11.3.

Периодичность контроля – не реже одного раза в год.

12. Оформление результатов измерений.

12.1 Результаты измерений оформляют в виде:

$$X^{\text{эс}} \pm U(X^{\text{эс}}), k = 2,$$

где $U(X^{\text{эс}})$ – значение расширенной неопределенности в соответствии с Таблицей 30.

Приложение А1.

Метрологические характеристики, установленные в результате предварительных исследований ЭУ.

Измеряемая величина	Диапазон измерений	СКО, $S_p^{\text{ЭС}}$		Стандартная неопределенность градуировки ЭУ, $u_{\text{гр}}$	
		Абсолютно е, ‰	Относительно е, %	Абсолютна я, ‰	Относительна я, %
Молярная доля $^{12}\text{CO}_2$	от 100 до 4000 млн ⁻¹	-	0,01	-	0,1
Молярная доля $^{13}\text{CO}_2$	от 1 до 40 млн ⁻¹	-	0,01	-	0,1
$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	от -55 до -4 ‰	0,02	-	0,19	-

Приложение Б. Спецификация на стандартный образец IAEA-CO-8

IAEA-CO-8 , Calcite

Inorganic , Mineral

- Unit Size: 0.5 g
- Price per Unit: 150 EUR
- Report: IAEA-TECDOC-825 
- Date of Release: 1995-09-01
- Contact point: NAEL-TEL.Contact-Point@iaea.org

The reference material IAEA-CO-8^{*} is a natural carbonatite originating from Schelingen at the Kaiserstuhl, Germany. The material was ground to a grain size from 0.09 to 0.5 mm and put at the IAEA's disposal by Geologisches Landesamt, Freiburg, Germany [1]. Its recommended $\delta^{13}\text{C}$ value was determined in an international calibration [2]. The recommended $\delta^{18}\text{O}$ value is a mean from data of an interlaboratory comparison [1].

Analyte	Value	Unit	SD	R/I/C
$\delta^{13}\text{C}$	-5.764	‰ _{VPDB}	0.032	C
$\delta^{18}\text{O}$	-22.7	‰ _{VPDB}	0.2	R

(R/I/C) Classification assigned to the property value for analyte (Recommended/Information/Certified)

[*] previously identified as IAEA-KST

References:

1. STICHLER, W., Interlaboratory comparison of new materials for carbon and oxygen ratio measurements, Proceedings of a consultants' meeting held in Vienna, 1 - 3. Dec. 1993, IAEA-TECDOC-825, IAEA, Vienna, Austria (1995) 67-74.
2. COPLEN, T.B., BRAND, W.A., GEHRE, M., GRÖNING, M., MEIJER, H.A.J., TOMAN, B., VERKOUTEREN, R.M., New guidelines for ^{13}C measurements, Anal. Chem. 78 7 (2006) 2439-2441.

Приложение В. Спецификация на стандартный образец IAEA-CH-7

IAEA-CH-7 , Polyethylene

Materials with known ^2H , ^{13}C , ^{15}N and ^{18}O isotopic composition

- Unit Size: 3.6 g
- Price per Unit: 130
- Report: IAEA-TECDOC-825 
- Date of Release: 1995-09-01
- Reference Sheet: NBS22, IAEA-CH-3, IAEA-CH-6, IAEA-CH-7, USGS24 
- Producing Laboratory: email

IAEA-CH-7 (formerly PEF-1) was prepared by H. Gerstenberger and M. Herrmann, Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung, Leipzig, Germany [1,2]. It was checked for isotopic homogeneity and its recommended $\delta^{13}\text{C}$ value was determined in an international calibration [3].

Analyte	Value	Unit	SD	R/I/C
$\delta^{13}\text{C}$	-32.151	‰V _{PDB}	0.050	C
$\delta^2\text{H}$	-100.3	‰V _{SMOW}	2.0	R

(R/I/C) Classification assigned to the property value for analyte (Recommended/Information/Certified)

References:

1. Gerstenberger, H., Herrmann, M. (1983): Report on the intercomparison for the isotope standards Limestone KH2 and Polyethylene Foil PEF 1, ZF1-Mitteilungen, 66, 678-383.
2. Hut, G. (1987): Consultants' group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations, Report to the Director General, International Atomic Energy Agency, Vienna, April 1987.
3. Coplen, T. B., Brand, W. A., Gehre, M., Gröning M., Meijer, H. A. J., Toman, B., Verkouteren, R. M. (2006): New Guidelines for ^{13}C Measurements. Analytical Chemistry 78 (7), 2439-2441.

Приложение Г. Сертификат анализа на чистый газ - диоксид углерода-
13



Cambridge Isotope Laboratories, Inc.

50 Frontage Road, Andover, MA 01810-5413 USA
800.322.1174 (N.AMERICA) 978.749.8000 (INTERNATIONAL)
www.isotope.com

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Product Name: CARBON DIOXIDE
(Isotopic Label & Enrichment Specification) (13C, 99%) (<1% 18O)

Lot Number: I-15778/7733475

Catalog Number: CLM-185-0

Product Information

Chemical Purity Specification: $\geq 99.9\%$
Labeled CAS Number: 1111-72-4
Unlabeled CAS Number: 124-38-9
MW*: 45.0
Chemical Formula: *CO₂
Storage: Store at room temperature away from light and moisture.
Stability: Stable if stored under recommended conditions.

Certification

Cambridge Isotope Laboratories, Inc. guarantees that this material meets or exceeds the specifications stated. Absolute identity as well as chemical and isotopic purities are assured by the use of unambiguous synthetic routes and multiple chemical analyses whenever possible. Results are representative of QC testing at time of release from Quality Control unless otherwise stated.

* For isotopically labeled compounds, MW listed is for the fully enriched product.

Approved by: Jeffrey O'Neill

Jeffrey O'Neill, Quality Assurance

Quality Control Tests and Results

GC for Chemical Purity	99.98%
Mass Spectrometry for Isotopic Enrichment	99.2%

Приложение Д. Сертификат анализа на чистый газ - диоксид углерода-12



Cambridge Isotope Laboratories, Inc.

30 Frontage Road, Andover, MA 01810-5413 USA
800.321.1174 (N.AMERICA) 978.749.8000 (INTERNATIONAL)
www.isotope.com

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Product Name: CARBON DIOXIDE
(Isotopic Label & Enrichment Specification) (12C, 99.99%)

Lot Number: I-16846

Catalog Number: CLM-477-0

Product Information

Chemical Purity Specification: $\geq 98\%$
Labeled CAS Number: NA
Unlabeled CAS Number: 124-38-9
MW*: 44.00
Chemical Formula: *CO₂
Storage: Store at room temperature away from light and moisture.
Stability: Stable if stored under recommended conditions.

Certification

Cambridge Isotope Laboratories, Inc. guarantees that this material meets or exceeds the specifications stated. Absolute identity as well as chemical and isotopic purities are assured by the use of unambiguous synthetic routes and multiple chemical analyses whenever possible. Results are representative of QC testing at time of release from Quality Control unless otherwise stated.

* For isotopically labeled compounds, MW listed is for the fully enriched product.

Approved by: Jeffrey O'Neill
Jeffrey O'Neill, Quality Assurance

Quality Control Tests and Results

GC for Chemical Purity	>98%
Mass Spectrometry for Isotopic Enrichment	99.99%

Приложение Е. Протокол аттестации первичного эталонного чистого газа – азот



ФГУП "ВНИИМ им. Д. И. Менделеева", НИО-242

ЭТАЛОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

**ПРОТОКОЛ ИЗМЕРЕНИЙ
ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ЗАЯВКЕ №2590 от 13-04-2016
НА АТТЕСТАЦИЮ ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОННОГО ЧИСТОГО ГАЗА (ПЭЧГ)**

Исполнитель: (наименование з/к, ФИО руководителя)	A1 Вишняков И.М.
Средство измерения:	TGA 1326 (A1-1-1) Servotom DF310E-H0050M (A1-1-3)
Наименование МВИ:	
Заказчик:	Хранилище ПЭГС (Конопелько Л.А.)
Заявку составил: (ФИО)	Оршанская А.А.
Сведения об оплате:	ПМР
Требуемый срок выполнения:	25-04-2016
Требования к точности измерений в соответствии с:	

Аттестуемая ГСЧГ			Компонентный состав		
Баллон, покрытие, вентиль			Наименование компонента		
Номер	Тип	V, л	Молярная доля	Ед. изм	
D910253	LUXFER алюм. покрытие: нет вентиль: правый, нерж.ст.	10	N2 [азот]	99.9998484	%
			H2O [вода]	0.5	ppm
			Ar [аргон]	0.3127	ppm
			CO2 [оксид углерода (IV) (диоксид углерода)]	0.030	ppm
			O2 [кислород]	0.030	ppm
			CH4 [метан]	0.015	ppm
			H2 [водород]	0.0025	ppm
			CO [оксид углерода (II)]	0.0010	ppm

Перечень предписанных и фактически примененных РЭГС												
№ п/п	Сведения о баллоне					Сведения о РЭГС						
	Номер	Баллон, покрытие, вентиль	V, л	Дата след. переосвид.	Статус ГСЧГ, срок годности	Остаточное давление, МПа	Компонентный состав					
							Наименование компонента	Содержание	Ед. изм	Физ. вел	Расш. неопред. (при k=3)	Тип неопред.
1*)	D200361	LUXFER алюм. покрытие: нет вентиль: правый, нерж.ст.	10	01-08-2011	ПЭГС годен до: 26-11-2016	9.3	H2 [водород]	3.0249	ppm	мол.	0.0065	абс.
							Ar [аргон]	3.0294	ppm	мол.	0.0055	абс.
							N2 [азот]	3.0389	ppm	мол.	0.0065	абс.
							He [гелий]	остальное				
2	D627997	LUXFER алюм. покрытие: нет вентиль: правый, нерж.ст.	10	01-09-2013	ПЭГС годен до: 19-02-2017	8	O2 [кислород]	9.943	ppm	мол.	0.015	абс.
							N2 [азот]	остальное				
3*)	D152694	LUXFER алюм. покрытие: нет вентиль: правый, нерж.ст.	10	01-08-2011	ПЭГС годен до: 19-02-2017	8	O2 [кислород]	2.0185	ppm	мол.	0.0035	абс.
							N2 [азот]	остальное				

Перечень предписанных и фактически примененных РЭГС												
№ п/п	Сведения о баллоне				Сведения о РЭГС							
	Номер	Баллон, покрытие, вентиль	V, л	Дата след. переосвид.	Статус ГСЧГ, срок годности	Остаточное давление, МПа	Компонентный состав					
							Наименование компонента	Содержание	Ед. изм.	Физ. вел.	Расш. неопред. (при k=3)	Тип неопред.
4 *)	D910279	LUXFER алюм. покрытие: нет вентиль; правый, нерж.ст.	10	02-11-2016	ПЭГС годен до: 06-05-2016	3.8	CO (оксид углерода (II))	1.0128	ppm	мол.	0.0025	абс.
							CH4 (метан)	1.0015	ppm	мол.	0.0023	абс.
							CO2 (оксид углерода (IV) (диоксид углерода))	1.0338	ppm	мол.	0.0020	абс.
							He (гелий)	остальное				

*) Применение данного РЭГС не было предписано

Результаты аттестации											
Наименование компонента	Мол. доля	Ед. изм.	Абс. стандарт. неопр.	СКО ед. %	Кол-во, изм.	Применённые РЭГС		Требования к точности анализа		Примечания	
						№ баллона	Ост. давл., МПа	U _{max} (при k=3)	Абс/отн		
Ar (аргон)	0.916	ppm	0.011	0.23	6	D200361	9.3	20 ppm	абс.		
CH4 (метан)	0.0025	γ	0.0014	—	6	D910279	3.8	20 ppm	абс.		
CO (оксид углерода (II))	0.0025	γ	0.0014	—	6	D910279	3.8	20 ppm	абс.		
CO2 (оксид углерода (IV) (диоксид углерода))	0.0025	γ	0.0014	—	6	D910279	3.8	20 ppm	абс.		
H2 (водород)	0.0025	γ	0.0014	—	6	D200361	9.3	20 ppm	абс.		
O2 (кислород)	0.0015	γ	0.0009	—	3	D152694	8	20 ppm	абс.		

γ) Значение ниже предела обнаружения

Остаточное давление, МПа: 7.8

Примечания к заявке:

Аттестацию выполнил: 15-04-2016 Вассерман И.И.

(дата)

(ФИО)

(подпись)

Трудозатраты: 14

(чел/час)

Приложение Ж. Акт о внедрении результатов работы

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



РОССТАНДАРТ

**Федеральное государственное
унитарное предприятие «Всероссийский
научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева»**

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»

190005, Санкт-Петербург, Московский пр., 19 Тел. (812) 251-76-01, факс (812) 713-01-14
e-mail: info@vniim.ru, <http://www.vniim.ru> ОКПО 02566450, ОГРН 1027810219007 ИНН/КПП 7809022120/783901001

Регистрационный номер аттестата аккредитации RA.RU.311541

УТВЕРЖДАЮ

Директор



ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

Гоголинский К.В.

« » 2017 г.

АКТ

о внедрении результатов кандидатской диссертационной работы

Чубченко Яна Константиновича

«Разработка методов и средств метрологического обеспечения инфракрасных анализаторов для измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в газовых средах»

Комиссия в составе:

председатель Конопелько Л.А. (д.т.н., советник директора по физико-химическим и медицинским измерениям),

члены комиссии:

Кустиков Ю.А. (к.т.н., заместитель директора),

Колобова А.В. (к.т.н., заместитель руководителя научно-исследовательского отдела госэталонов в области физико-химических измерений),

Попов О.Г. (к.х.н., старший научный сотрудник научно-исследовательского отдела госэталонов в области физико-химических измерений)

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Разработка методов и средств метрологического обеспечения инфракрасных анализаторов для измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в газовых средах», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в научно-исследовательском отделе госэталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

По результатам диссертационной работы разработана эталонная установка для определения изотопного состава углерода в газовых средах и включена в комплекс аппаратуры Государственного Первичного Эталона молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах (ГЭТ-154). Метрологические характеристики эталонной установки подтверждены за счет участия в международных сличениях CCQM-P175 «Дельта-величина отношения стабильных изотопов углерода в меде».

Внедрение указанных результатов позволило создать эффективные средства поверки и калибровки – стандартные образцы изотопного состава – газовые смеси в баллонах под давлением, которые необходимы для развития отечественного парка аналитических приборов определения изотопного состава углерода в газовых средах.

Председатель комиссии

советник директора по физико-химическим
и медицинским измерениям

Конопелько Л.А.

Члены комиссии:

заместитель директора

Кустиков Ю.А.

заместитель руководителя научно-исследовательского
отдела госэталонов в области физико-химических
измерений

Колобова А.В.

старший научный сотрудник научно-исследовательского
отдела госэталонов в области физико-химических
измерений

Попов О.Г.