

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



Е.П. Кривцов

2018 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного унитарного предприятия
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»

Выписка из Протокола № 3

заседания секции по физико-химическим измерениям (отд. 242)

Ученого Совета ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» от 08 августа 2017 года

Присутствовали

Члены секции по физико-химическим измерениям Ученого Совета: Конопелько Л.А. – председатель, Советник директора по физико-химическим и медицинским измерениям, главный научный сотрудник, профессор, д.т.н., Кустиков Ю.А. – зам. председателя, руководитель отдела 242, к.т.н., Крылов А.И. – зам. председателя, руководитель отдела 243, д.х.н., Колобова А.В. – зам. руководителя отд. 242, к.т.н., Попова Т.А. – руководитель сектора 24202, к.х.н., Попов О.Г. – старший научный сотрудник НИО 242, к.х.н., Нежиховский Г.Р. – руководитель лаборатории 2421, к.т.н., Михеева А.Ю. – ведущий научный сотрудник НИО 243, к.х.н., Беляков М.В. – старший научный сотрудник НИО 243, к.х.н., Суворов В.И. – руководитель лаборатории 2091, к.т.н., Когновицкая Е.А., старший научный сотрудник НИО 242, к.ф.-м.н., Соколов Т.Б. – руководитель лаборатории 2422, Мальгинов А.В. – руководитель сектора 24201, Кустикова М.А. – зам. декана факультета ЕН, зам. заведующего, доцент каф. Э и ТБ (Университет ИТМО), к.т.н., Челибанов В.П. – ген. директор ЗАО «ОПТЭК», к.х.н.

Приглашенные:

Чуновкина А.Г. – руководитель отдела 202, д.т.н., Кайфаджян Е.А. – старший научный сотрудник НИО 242, к.х.н., Вишняков Г.М. – старший научный сотрудник НИО 242, к.х.н., Чубченко Я.К. – младший научный сотрудник НИО 242, Будко А.Г. – научный сотрудник НИО 243, Ткаченко И.Ю.

– ведущий инженер НИО 243.

Диссертация «Разработка методов и средств метрологического обеспечения инфракрасных анализаторов для измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ диоксида углерода в газовых смесях» выполнена в научно-исследовательском отделе государственных эталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (РОССТАНДАРТ).

В период подготовки диссертации соискатель, Чубченко Ян Константинович, работал в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в должности младшего научного сотрудника.

В 2013 г. окончил Санкт-Петербургский государственный университет по специальности «Физика».

Окончил заочную аспирантуру в 2017 г. по специальности 05.11.15 «Метрология и метрологическое обеспечение» при ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

Слушали

Выступление Чубченко Я.К. по теме диссертации «Разработка методов и средств метрологического обеспечения инфракрасных анализаторов для измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ диоксида углерода в газовых смесях», представляемой на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.11.15 – Метрология и метрологическое обеспечение.

Вопросы к диссертанту и выступления

Вопросы задавали Суворов В.И., Нежиховский Г.Р., Конопелько Л.А., Вишняков Г.М., Попова Т.А., Кустиков Ю.А. Вопросы вызвали дискуссию. Чубченко Я.К. дал на всё развернутые ответы, однако выступающие не полностью согласились с доводами диссертанта.

В выступлениях Чуновкиной А.Г. и Крылова А.И. было обращено внимание на более корректное представление полученных результатов.

В выступлении Вишнякова Г.М. и Челибанова В.П. затрагивался вопрос о других существующих методах и их использовании для решения задач, поставленных в диссертационной работе. Чубченко Я.К. дал развернутые ответы, выступающие частично согласились с доводами диссертанта.

В выступлении Колобовой А.В. было акцентировано внимание на поверочную схему и прослеживаемость стандартных образцов. Рекомендовано внести исправления.

Кустиков Ю.А. предложил дать диссертанту два месяца на внесение исправлений и учета мнений, высказанных в процессе дискуссии.

В результате напряженного обсуждения, в котором явно прослеживалась актуальность темы диссертационной работы, было принято следующее

Заключение

Личное участие соискателя ученой степени в получении результатов, изложенных в диссертации

Автором выполнен анализ существующей цепи метрологической прослеживаемости измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ диоксида углерода в газовых смесях, в результате чего установлено, что для поверки, калибровки, градуировки, а также контроля метрологических характеристик при проведении испытаний с целью утверждения типа изотопных инфракрасных анализаторов существует потребность в стандартных образцах изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода, которые можно использовать для проведения указанных выше операций без дополнительной пробоподготовки.

На базе высокоточного анализатора Picarro G2131i диссертантом создана эталонная установка для измерений изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода, реализующая метод спектроскопии внутривибрационного затухания (CRDS). Автором разработана структура и обоснован состав эталонной установки. Установка создана с использованием современных оптических технологий, а также оригинальных конструкторских решений, таких как:

- использование разработанной автором системы автоматической подачи газовых смесей;
- использование разработанного автором модуля сжигания твердых и жидких образцов;
- использование газовых смесей для контроля стабильности.

Эталонная установка, разработанная и исследованная автором, 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» со следующими метрологическими характеристиками:

- 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».

В рамках работ по созданию эталонной установки автором разработан проект методики измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ с целью аттестации газовых смесей диоксида углерода в баллонах под давлением.

Автором разработано программное обеспечение в среде LabVIEW, которое позволяет выбирать значение времени усреднения показаний, вычислять средние значения результатов измерений в серии и стандартное отклонение результатов измерений в серии измерений.

Степень достоверности результатов проведенных соискателем ученой степени исследований

Проведены экспериментальные исследования наиболее существенных источников неопределенности измерения отношений 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 и получены реальные значения составляющих суммарной погрешности эталонной установки. Результаты исследований позволили создать средства поверки и калибровки = стандартные образцы изотопного состава углерода, представляющие собой газовые смеси в баллонах под давлением, которые необходимы для развития отечественного парка аналитических приборов определения изотопного состава углерода в диоксиде углерода.

Основные результаты диссертации представлены на 9 международных и российских конференциях: XLIII научная и учебно-методическая конференция СПбНИУ (ИТМО, 2014) – выполнен анализ перспективных возможностей метода лазерной внутривибрационной спектроскопии для измерения примесей в чистых газах, 16th International Conference «LASER OPTICS 2014» – исследованы основные проблемы метрологического обеспечения газоанализаторов, основанных на принципе спектроскопии затухания излучения в резонаторе, 17th International Conference «LASER OPTICS 2016» – исследованы проблемы метрологического обеспечения измерений отношений изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в объектах окружающей среды и продуктах питания, 18th International Congress of Metrology (2017). Конференция «Лучших молодых метрологов Росстандарта» (ВНИИОФИ, Москва, 2017) – представлены результаты разработки эталонной установки для измерений изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода, «Измерения в современном мире - 2017», (Санкт-Петербург, 2017) – представлены результаты разработки стандартных образцов изотопного состава углерода в газовых смесях

диоксида углерода, VI конгресс молодых ученых, Университет ИТМО (Санкт-Петербург, 2017) – выполнен обзор особенностей определения изотопного состава углерода в природных объектах и пищевой продукции, Конференция «175 лет ВНИИМ им. Д.И. Менделеева и Национальной системе обеспечения единства измерений» (Санкт-Петербург, 2017) – представлены результаты разработки эталонной установки и стандартных образцов изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода.

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

Новизна и практическая значимость результатов проведенных соискателем ученой степени исследований

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.

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 молярной доли CO_2 и газа-разбавителя, выбора оптимального интервала усреднения показаний, автоматизации процесса измерений.

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.

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.

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 CCQM P175 «Дельта-величина отношения стабильных изотопов углерода в меде», а также CCQM K120 «Диоксид углерода в воздухе».

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

Ценность научных работ соискателя ученой степени

Впервые 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.

Результаты работы реализованы в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» - разработанная 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.

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

Полученные результаты позволяют обеспечить единство и повысить точность измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ диоксида углерода в газовых смесях, а также метрологически обеспечить современные средства измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

Решение поставленных задач позволяет построить государственную систему

метрологического обеспечения РФ в области измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ диоксида углерода в газовых смесях и имеет существенное значение для таких областей, как газовая, химическая, пищевая и нефтяная промышленность, здравоохранение и экология.

Научная специальность, которой соответствует диссертация

Диссертация полностью соответствует специальности «Метрология и метрологическое обеспечение» 05.11.15.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем ученой степени

Содержание диссертации полностью представлено в опубликованных автором работах. По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 3 в журналах, рекомендованных ВАК.

Публикации в научных изданиях, входящих в список ВАК РФ:

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 нового типа стандартных образцов изотопного состава углерода. *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. 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
3. 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

4. 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
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

Диссертация «Разработка методов и средств метрологического обеспечения инфракрасных анализаторов для измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ диоксида углерода в газовых смесях» Чубченко Яна Константиновича **рекомендуется** к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности «Метрология и метрологическое обеспечение» 05.11.15.

Заключение принято на заседании Секции по физико-химическим измерениям Ученого Совета ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» 08 августа 2017 г. Присутствовал на заседании 21 человек, из них с правом решающего голоса – 15 человек. Результаты голосования: «за» - 14 чел., «против» - нет, «воздержалось» - 1 чел., протокол № 3 от 08 августа 2017 г.

Председатель Секции по физико-химическим измерениям Ученого Совета ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», Советник директора по физико-химическим и медицинским измерениям, главный научный сотрудник, профессор, д.т.н.

Конопелько Л.А.



Секретарь Секции по физико-химическим измерениям Ученого Совета ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», старший научный сотрудник НИО 242, к.ф.-м.н.

Когновицкая Е.А.

