

MS-ANALYTICA

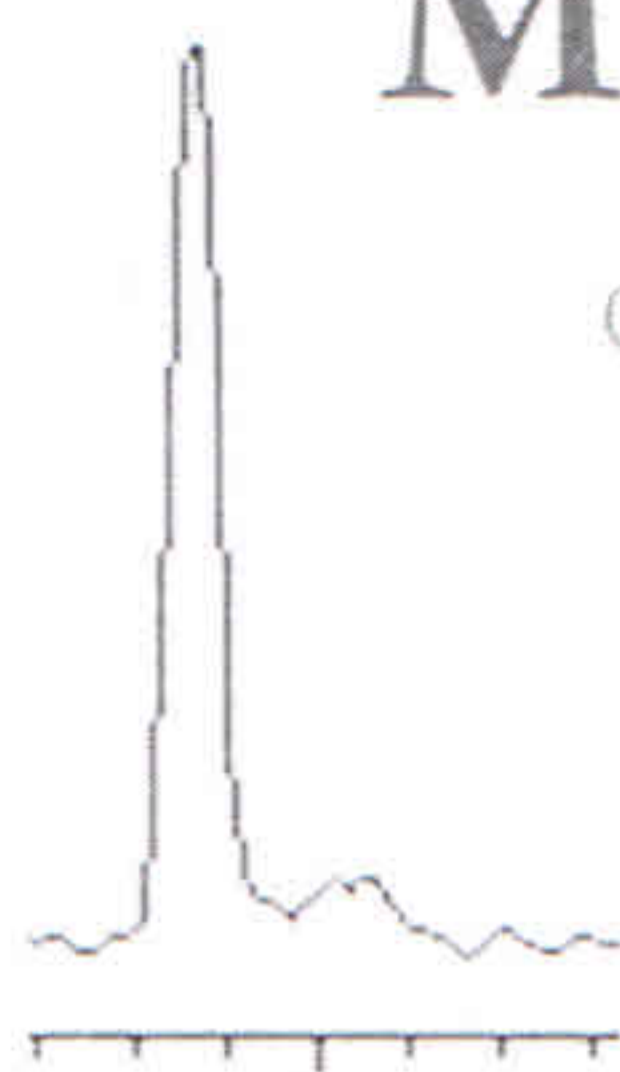
Ltd

* Analytical Instruments *

121471 Moscow, Russia

Mozhayskoye Highway, 29 – VI

fax (495)9358876



www.lcms.ru

МС-АНАЛИТИКА

Общество с ограниченной ответственностью

* Аналитические приборы *

121471 Россия, Москва

Можайское шоссе, д. 29, помещение VI

tel (495)9358876

Отзыв на автореферат Я.К. Чубченко

«Разработка методов и средств метрологического обеспечения инфракрасных анализаторов для измерения отношений изотопов C^{13}/C^{12} диоксида углерода в газовых смесях.»

Диссертационная работа Яна Константиновича Чубченко посвящена разработке метода и эталонной установки для метрологического обеспечения инфракрасных анализаторов для измерения отношений изотопов C^{13}/C^{12} диоксида углерода в газовых смесях. Автор правильно указал, что в развитых странах мира изотопный анализ углерода уже давно и активно используется в экологии, медицине, криминалистике, пищевой промышленности для контроля качества продуктов питания, диагностике желудочно-кишечных заболеваний, в допинг-контроле, криминалистике. В России в этих областях проводится гораздо меньше этих измерений, хотя измерений стабильных изотопов углерода для диагностики органов ЖКТ уже проводится в России более 100000 в год. Особенность применения изотопного анализа углерода в этих областях характеризуется тем, что результаты экспертиз, использующих изотопные данные, затрагивают здоровье конкретного человека, интересы государства и корпораций, а потому часто используются в судах и арбитражах.

Для применения приборов с целью экспертного анализа в России необходимо получения свидетельства об утверждении типа средств измерения. В процессе получения этого свидетельства встает вопрос о наличии российских стандартных образцов изотопного состава углерода, а также других стабильных изотопов, которые в нашей стране отсутствуют.

Научная новизна работы. Автором предложена и обоснована цепь метрологической прослеживаемости измерений изотопного состава углерода, которая помогает осуществить калибровку и поверку инфракрасных анализаторов с помощью стандартных образцов изотопного состава углерода – газовых смесей в баллонах под давлением, приготавливаемых из чистых газов $^{12}CO_2$, $^{13}CO_2$ 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, 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 $^{13}C/^{12}C$ диоксида углерода в газовых смесях: нелинейность градуировочной характеристики, дрейф показаний, пробоподготовка стандартных образцов, эффекты памяти, зависимость расчетной величины отношения интенсивностей спектральных линий $^{12}CO_2$ и $^{13}CO_2$ от газа-разбавителя и молярной доли CO_2 . Введенные поправки позволили минимизировать и даже 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 с оригинальной автоматизированной системой подачи газовых смесей.

-государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах.

Доказательством работоспособности созданной эталонной установки и расчетной процедуры явилось отличие в 0.1 ‰, полученное автором результатов измерения, от величины опорного значения для образца меда, используемого в международных сличениях CCQM P175 «Дельта-величина отношения стабильных изотопов углерода в меде», что является несомненно отличным результатом для аппаратуры и образцов такого типа.

Проведенные исследования позволили создать стандартные образцы изотопного состава углерода, представляющие собой газовые смеси диоксида углерода в баллонах под давлением, которые необходимы не только для утверждения типа средств измерения, но и как утверждает автор «для развития отечественного парка аналитических приборов определения изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода».

Следует отметить разработку автором оригинальной методики учета нелинейности инфракрасного анализатора PICARRO G2131-i в зависимости от молярной доли CO₂, которая может быть предложена заводу Picarro в Калифорнии (США) для внедрения.

Важное значение для получения правильных результатов на инфракрасном анализаторе Picarro имеет рекомендация автора относительно времени стабилизации величины изотопного состава ¹³C/¹²C после подачи газовой смеси в прибор.

Автор продемонстрировал хорошее знание современных методов оценки метрологических характеристик эталонной установки.

Материалы диссертации изложены в трудах 9 международных и российских конференций и опубликованы в 9 научных работах.

Автореферат четко *структурирован*, изложен понятным языком, однако существует некоторая перегрузка текста многочисленными сокращениями, что видимо объясняется метрологической спецификой материала.

Из непринципиальных замечаний к автореферату можно отметить:

- ограничение области применения CO *только* для утверждения типа инфракрасных анализаторов, хотя стандартные образцы могут использоваться и для утверждения типа масс-спектрометров для анализа стабильных изотопов, а также любых других устройств, позволяющих прецизионно измерять отношения стабильных изотопов. Видимо сознательное ограничение области применения газовых смесей как CO говорит просто о скромности автора.

- отсутствие информации о долговременной стабильности во времени значения изотопного состава углерода стандартного образца в баллоне, хотя возможна она есть в самой работе;

- отсутствие более четкого заявления о юридическом оформлении первых в России стандартных образцов изотопного состава углерода, представляющих собой газовые смеси диоксида углерода в баллонах под давлением с указанием номера свидетельства утверждения типа стандартного образца, хотя не исключаю, что эта информация есть в самой работе.

- не нужное на мой взгляд противопоставление в первой главе автореферата твердых, жидких стандартных образцов изотопного состава углерода - стандартным образцам в виде газовых смесей, так как применение стандартных образцов в том или ином агрегатном состоянии зависит от интерфейса ввода пробы в измерительную систему (анализатор, масс-спектрометр) и помогает построить калибровочную график. Другими словами если измерительная изотопная система работает с газовыми пробами, то и стандартный образец должен быть в виде газа, это же касается систем с интерфейсами для ввода твердых и жидких проб. И более того стандартный образец должен быть максимально приближен к исследуемой пробе, например: если мы изучаем волосы, то надо бы использовать стандартный образец волос если спирт, то стандартный образец спирта, если вино, то стандартный образец вина. К сожалению, пока в России отсутствуют отечественные стандартные образцы стабильных изотопов в любом агрегатном состоянии, хотя в мире эти стандартные образцы очень широко используются.

- отсутствие четкого заявления, что разработанная технология в работе, может быть использована для создания стандартных образцов изотопного состава воздушных смесей с другими газами, стандартных образцов чистых газов, а также жидких и твердых стандартных образцов.

В качестве рекомендации, я хотел бы предложить автору в дальнейших исследованиях изучить влияние давления газовой смеси в баллоне со стандартным образцом на величину изотопного состава углерода стандартного образца.

Несмотря на высказанные замечания работа знаменует собой прорыв в области метрологического обеспечения аналитического оборудования для анализа стабильных изотопов в России и ее результаты будут использоваться как для разработки новых стандартных образцов изотопного состава, так и в процедуре утверждения типа средств измерения, поверке оборудования, а также контроля качества проводимых измерений.

Работа отвечает самым высоким требованиям, предъявляемым к диссертациям, а Я.К. Чубченко несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Ведущий специалист ООО «МС-АНАЛИТИКА»
по оборудованию для масс-спектрометрии и
инфракрасной спектроскопии стабильных
изотопов компаний *ThermoFischer Scientific*
(США), *Picarro* (США) и *Mayoly Splindler-Kibion*
(Франция-Швеция).

Кандидат технических наук.

Москва, 08.06.2018



Файнберг Владимир Семенович.