

10. Polyanskiy A. M., Polyanskiy V. A., Yakovlev Yu. A. Experimental determination of parameters of multichannel hydrogen diffusion in solid probe // Intern. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39(30). P. 17381–17390.
11. Eliezer D., Tal-Gutelmacher E., Cross C., Boellinghaus T. Irreversible hydrogen trapping in welded beta-21s titanium alloy / Ed. E. Gdoutos. Fracture of nano and engineering materials and structures. Netherlands: Springer, 2006. P. 985–986.
12. Barel E., Hamu G. B., Eliezer D., Wagner L. The effect of heattreatment and {HCF} performance on hydrogen trapping mechanism in timetal {LCB} alloy // J. Alloys Compd. 2009. V. 468(12). P. 77–86.
13. Nie Y., Kimura Y., Inoue T., Yin F., Akiyama E., Tsuzaki K. Hydrogen embrittlement of a 1500-mpa tensile strength level steel with an ultrafine elongated grain structure // Metall Mater. Trans. A. 2012. V. 43(5). P. 1670–1687.
14. ГОСТ 23338–91. Сварка металлов. Методы определения содержания диффузионного водорода в наплавленном металле и металле шва.
15. ГОСТ 21132.1–98. Алюминий и сплавы алюминийевые. Метод определения водорода в твердом металле вакуум-нагревом.
16. Hassel A., Merzlikin S., Mingers A., Georges C., Flock J., Bergers K. Methodology of hydrogen measurements in coated steels. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013 [Электрон. версия]. <http://dx.doi.org/10.2777/10253> (дата обращения: 03.08.2017).
17. ГОСТ 24956–81. Титан и сплавы титановые. Метод определения водорода.
18. Проценко О. М., Карачевцев Ф. Н., Механик Е. А. Опыт разработки методики измерения содержания водорода в титановых сплавах // Электронный журнал. Труды ВИАМ. 2014. № 12-8-8. doi: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-8-8.
19. Защита нефтепромышленного оборудования от коррозии: Справочник рабочего / Под ред. Л. С. Саакян, А. П. Ефремова, И. А. Соболевой. М.: Недра, 1985.
20. ГОСТ 17745–90. Стали и сплавы. Методы определения газов.
21. Polyanskii A. M., Polyanskii V. A., Yakovlev Yu. A. Investigation of the completeness of specimen degassing in an analysis of the hydrogen content of aluminum alloys // Metallurgist. 2011. V. 55. No. 3-4. P. 303–309.
22. Andronov D. Yu., Arseniev D. G., Polyanskiy A. M., Polyanskiy V. A., Yakovlev Yu. A. Application of multichannel diffusion model to analysis of hydrogen measurements in solid // Intern. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. No.1. P. 699–710.

Дата принятия: 03.10.2017.

535.243.2

Разработка стандартных образцов изотопного состава углерода нового типа

Я. К. ЧУБЧЕНКО¹, Л. А. КОНОПЕЛЬКО^{1,2}

¹Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург, Россия, e-mail: ycc@b10.vniim.ru

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

Обосновано создание стандартных образцов изотопного состава углерода нового типа – газовых смесей $^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_2 + \text{N}_2$ в баллонах под давлением. Такие стандартные образцы требуются для измерений отношений изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в газовых смесях CO_2 . Рассмотрены процедуры приготовления и верификации стандартных образцов, выполнена проверка их стабильности. Разработанные стандартные образцы могут служить для калибровки (поверки) изотопных как инфракрасных анализаторов, так и масс-спектрометров.

Ключевые слова: изотопы углерода, стандартные образцы изотопного состава углерода, характеристика изотопного состава $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$.

We developed a new reference standard of carbon isotope ratio $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ for measurements of $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ in CO_2 . There is a gas mixture of pure $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ and N_2 . The new reference standard eliminates the need of preparation of existing reference standards when measuring the $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ in CO_2 . The procedure of preparation and verification of reference standard is described in detail, and their stability is checked. The developed standard samples can be used for verification and calibration of both isotope infrared gas analyzers and isotope mass spectrometers.

Key words: carbon isotopes, carbon isotopic reference materials, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$.

Для калибровки (поверки) изотопных инфракрасных анализаторов (Picarro G2131i, LGR CCIА-38, Thermo Fisher Scientific Delta Ray) $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в смесях CO_2 требуются стандартные образцы изотопного состава углерода – газовые смеси

$^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_2 + \text{N}_2$ или $^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_2 + \text{воздух}$. В настоящее время такие стандартные образцы отсутствуют. Поэтому для калибровки анализаторов используются стандартные образцы в твердом и жидком агрегатных состояниях [1]. Однако они до-

роги и требуют дополнительной пробоподготовки.

Целью данной работы является разработка стандартных образцов изотопного состава углерода нового типа – газовых смесей $^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_2 + \text{N}_2$ в баллонах под давлением. Основные требования к погрешности аттестации рекомендуемой IUPAC характеристики изотопного состава – величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ [2] рассматриваемых стандартных образцов, приведены в [3] и составляют не более 0,35 ‰.

Приготовление и верификация стандартных образцов изотопного состава углерода – газовых смесей $^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_2 + \text{N}_2$ в баллонах под давлением.

Для приготовления стандартных образцов изотопного состава углерода в качестве исходных были выбраны чистые газы: $^{12}\text{CO}_2$ CLM-477-0 и $^{13}\text{CO}_2$ CLM-185-0 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc, США). Заявленная производителем молярная доля основного изотопа для CLM-477-0 составила 99,99 %, для CLM-185-0 – 99 %. В качестве газа-разбавителя использован азот, аттестованный на ГЭТ 154–2011 в качестве первичного эталонного чистого газа (ПЭЧГ) с содержанием основного компонента 99,99986 %. Рассчитано влияние встречаемых примесей в ПЭЧГ на молярные доли целевых компонентов вготавливаемых газовых смесях. Значение относительной расширенной неопределённости, обусловленной влиянием встречаемых примесей $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$, составило менее 0,0002 %, что значительно меньше относительной расширенной неопределённости U_r при гравиметрическом методе приготовления газовых смесей. С целью обеспечения однородности состава и стабильности метрологических характеристик смесей использованы специализированные баллоны из алюминия Luxfer с покрытием Aculife IV объёмом 5 дм³.

С учётом требований [4] к стандартным образцам изотопного состава углерода был использован гравиметрический метод приготовления с двукратным разбавлением. Действия выполнены в соответствии с методикой гравиметрического приготовления и аттестации расчётным методом первичных эталонных газовых смесей в баллонах под давлением на эталонных установках А4-1, А4-2 и А4-3 (Хд 1.456.441 МИ1) по схеме, представленной на рисунке.

На первом этапе из исходных чистых газов были приготовлены по две промежуточные газовые смеси: $^{12}\text{CO}_2$ (1,0 %)/ N_2 ; $^{13}\text{CO}_2$ (0,2 %)/ N_2 . Расширенная неопределённость молярной доли целевых компонентов $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ в приготовленных смесях вычислена по алгоритму, приведённому в методике Хд 1.456.441 МИ1 (Приложение Е). Результаты получения промежуточных газовых смесей гравиметрическим методом представлены в табл. 1 (здесь и далее объём баллонов составляет 5 дм³).

В соответствии с процедурой приготовления первичных эталонных газовых смесей [5] произведена верификация (по данным девяти измерений) газовых смесей, полученных по методике Хд 1.456.441

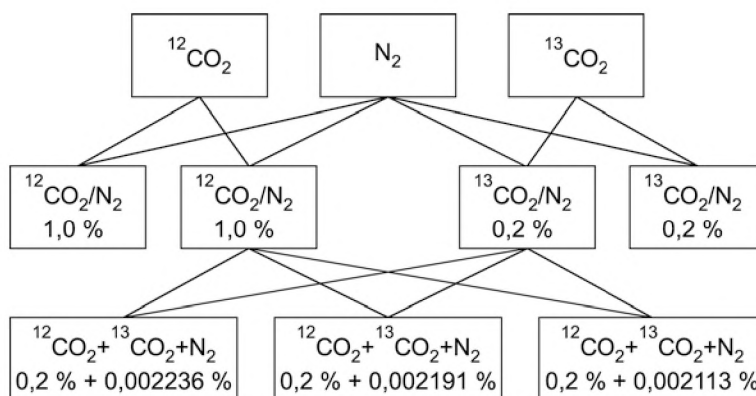


Схема приготовления стандартных образцов изотопного состава углерода – газовых смесей $^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_2 + \text{N}_2$ в баллонах под давлением

МИ1 на анализаторе Picarro G2131i. Результаты верификации промежуточных газовых смесей (D158024, D158028, D158030, D158032) являются положительными, поскольку выполняется условие $L \leq U_a$, где L – относительное отклонение аналитических сигналов (сигналов анализатора) одной газовой смеси от аналитических сигналов другой; U_a – относительная расширенная неопределённость результатов верификации при коэффициенте охвата $k=2$.

Таблица 1

Промежуточные ($^{12}\text{CO}_2 + \text{N}_2$; $^{13}\text{CO}_2 + \text{N}_2$) и целевые ($^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_2 + \text{N}_2$) газовые смеси, приготовленные гравиметрическим методом

Баллон	Газовая смесь		
	Компонент	Молярная доля, %	Относительная расширенная неопределённость молярной доли U_r , %
D158024	$^{12}\text{CO}_2$	1,00320	0,64
	N_2	98,99680	–
D158028	$^{12}\text{CO}_2$	1,00840	0,64
	N_2	98,99160	–
D158030	$^{13}\text{CO}_2$	0,20131	0,35
	N_2	99,79870	–
D158032	$^{13}\text{CO}_2$	0,20020	0,35
	N_2	99,79980	–
D158033	$^{12}\text{CO}_2$	0,20000	0,65
	$^{13}\text{CO}_2$	0,002236	0,36
	N_2	99,79780	–
D158036	$^{12}\text{CO}_2$	0,20000	0,65
	$^{13}\text{CO}_2$	0,002191	0,36
	N_2	99,79780	–
D158041	$^{12}\text{CO}_2$	0,20000	0,65
	$^{13}\text{CO}_2$	0,20131	0,36
	N_2	99,79790	–

Т а б л и ц а 2

Результаты верификации промежуточных ($^{12}\text{CO}_2 + \text{N}_2$; $^{13}\text{CO}_2 + \text{N}_2$) и целевых ($^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_2 + \text{N}_2$) газовых смесей, приготовленных гравиметрическим методом

Баллон	Определяемый компонент	Аналитические сигналы, усл. ед.	СКО _{ед} , % отн.	Относительное отклонение L двух газовых смесей, %	Относительная расширенная неопределённость $U_{\text{в}}$, %
D158024	$^{12}\text{CO}_2$	9987	0,7	0,12	0,50
D158028	$^{12}\text{CO}_2$	10027	0,7	Реперная смесь	0,50
D158030	$^{13}\text{CO}_2$	1873	0,4	0,20	0,27
D158032	$^{13}\text{CO}_2$	1859	0,4	Реперная смесь	0,27
D158033	$^{12}\text{CO}_2$	1998	0,7	Реперная смесь	0,50
	$^{13}\text{CO}_2$	21,02	0,4		0,27
D158036	$^{12}\text{CO}_2$	2003	0,7	0,25	0,50
	$^{13}\text{CO}_2$	20,62	0,4	0,11	0,27
D158041	$^{12}\text{CO}_2$	1996	0,7	0,10	0,50
	$^{13}\text{CO}_2$	19,82	0,4	0,22	0,27

Относительное отклонение L газовых смесей вычисляется следующим образом. Одна газовая смесь выбирается в качестве реперной, например, для пары D158024 и D158028 в качестве реперной выбрана вторая газовая смесь. По гравиметрическому значению $X_{\text{р.г}}$ молярной доли определяемого компонента реперной газовой смеси рассчитывается значение $X_{\text{а}}$ молярной доли определяемого компонента анализируемой газовой смеси по формуле

$$X_{\text{а}} = X_{\text{р.г}} Y_{\text{а}} / Y_{\text{р}},$$

где $Y_{\text{а}}$, $Y_{\text{р}}$ – сигналы анализатора при подаче анализируемой и реперной газовых смесей, соответственно.

Затем рассчитывается относительное отклонение:

$$L = (X_{\text{а}} - X_{\text{а.г}}) / X_{\text{а.г}}$$

где $X_{\text{а.г}}$ – гравиметрическое значение молярной доли определяемого компонента анализируемой газовой смеси.

Результаты верификации приведены в табл. 2, где СКО_{ед} – среднее квадратическое отклонение результатов единичных измерений.

В связи с отсутствием изотопного масс-спектрометра для анализа $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ невозможна аттестация исходных чистых газов (кроме азота) на примеси. Поэтому осуществлён обратный пересчёт содержания основного изотопа в исходных газах путём измерения содержания изотопологов в промежуточных смесях с помощью эталонного анализатора внутривибрационного затухания Picarro G2131i методом компарирования с международными стандартными образцами IAEA-CO-8, IAEA-CH-7. В результате обратного пересчёта подтверждены заявленные производителем исходных чистых газов массовые доли основного изотопа $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$.

На втором этапе из промежуточных газовых смесей гравиметрическим методом приготовлены эталонные газовые смеси $^{12}\text{CO}_2$ (0,2 %) + $^{13}\text{CO}_2$ (0,002236 %) + N_2 ; $^{12}\text{CO}_2$ (0,2 %) + $^{13}\text{CO}_2$ (0,002191 %) + N_2 ; $^{12}\text{CO}_2$ (0,2 %) + $^{13}\text{CO}_2$ (0,002113 %) + N_2 . Указанные содержания $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{CO}_2$ выбраны исходя из диапазона значений отношения изотопов $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, прослеживаемых к международному эталону VPDB, а также минимального значения стандартного отклонения результатов измерений анализатора Picarro G2131i.

Расчет расширенной неопределённости (при $k=2$) молярной доли целевых компонентов $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ в приготовленных смесях был выполнен в соответствии с алгоритмом расчёта, приведённом в методике Хд 1.456.441 МИ1 (Приложение Е). Характеристики целевых газовых смесей, полученных гравиметрическим методом, представлены в табл. 1.

В соответствии с процедурой приготовления первичных эталонных газовых смесей выполнена верификация приготовленных газовых сме-

Т а б л и ц а 3

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

Баллон	Результат измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, ‰					
	11.04.16 г.	16.06.16 г.	01.08.16 г.	11.10.16 г.	15.12.16 г.	20.02.17 г.
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

сей на анализаторе Picarro G2131i согласно методике Хд 1.456.437 МИЗ. Результаты верификации по данным девяти измерений целевых газовых смесей являются положительными (см. табл. 2). С учётом положительных результатов верификации, а также выполнения для каждой смеси условия $U_b \leq U_r$ приготовленным целевым эталонным газовым смесям присваивается статус первичных эталонных газовых смесей с метрологическими характеристиками, указанными в табл. 2. Прослеживаемость результатов измерений отношения изотопов $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в приготовленных газовых смесях к международной шкале VPDB обеспечена передачей единицы величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от международных стандартных образцов IAEA-CO-8, IAEA-CH-7, рекомендуемых IUPAC [1].

Анализ метрологических характеристик разработанных стандартных образцов и требований к определению изотопного состава [3] показывает, что стандартные образцы изотопного состава – газовые смеси $^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_2 + \text{N}_2$ в баллонах под давлением могут быть использованы в качестве средств контроля изотопных не только инфракрасных анализаторов, но и масс-спектрометров.

Исследование стабильности стандартных образцов изотопного состава углерода – газовых смесей $^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_2 + \text{N}_2$ в баллонах под давлением. Для исследования стабильности изготовленных стандартных образцов в течение десяти месяцев были произведены шесть измерений величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в приготовленных смесях. Измерения выполнялись на эталонном анализаторе внутривибрационного затухания Picarro G2131i в режиме компарирования с международными стандартными образцами IAEA-CO-8, IAEA-CH-7 стабильность которых официально подтверждена в [2]. Результаты измерений представлены в табл. 3.

Расширенная неопределённость (при коэффициенте охвата $k=2$) результатов измерения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ не превышает 0,2 ‰.

Заключение. Разработаны новые стандартные образцы изотопного состава углерода – газовые смеси в баллонах под давлением, получаемые из чистых газов $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, N_2 гравиметрическим методом. Использование этих стандартных образцов позволяет упростить калибровку (поверку) изотопных инфракрасных анализаторов и масс-спектрометров.

топных инфракрасных анализаторов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в смесях CO_2 . Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в приготовленных стандартных образцах составили –4,7; –25,4; –53,2 ‰. Расширенная неопределённость результата измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (при коэффициенте охвата $k=2$) составила 0,2 ‰. Расширенная неопределённость молярных долей $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ не превышает 0,65 %, что соответствует требованиям стандарта [6]. Стабильность разработанных стандартных образцов подтверждена результатами многократных измерений в режиме компарирования со стабильными международными стандартными образцами.

Новые стандартные образцы необходимы для развития отечественного парка аналитических приборов определения изотопного состава углерода в газовых смесях CO_2 и могут применяться для калибровки (поверки) изотопных инфракрасных анализаторов и масс-спектрометров.

Л и т е р а т у р а

1. Coplen T. B., Brand W. A., Gehre M., Groning M., Meijer H. A. J., Toman B., Verkouteren R. M. New Guidelines for $\delta^{13}\text{C}$ // Measurement Anal. Chem. 2006. V. 78. P. 2439–2441.
2. Brand W. A., Coplen T. B., Vogl J., Rosner M., Prohaska T. Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2014. V. 86 (3). P. 425–467.
3. Чубченко Я. К., Конопелько Л. А. Особенности определения изотопного состава углерода в газообразных, жидких и твёрдых средах // Метрология. 2017. № 2. С. 45–52.
4. ГОСТ Р ИСО 6142–2001. Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Гравиметрический метод.
5. ISO 6143:2001. Газовый анализ. Методы сравнения для определения и проверки состава калибровочных газовых смесей.
6. ГОСТ 8.578–2014. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах.

Дата принятия: 03.10.2017.