

Систематические погрешности определения относительного содержания $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ с помощью диодных лазеров

Е.В.Степанов

Проанализированы систематические отклонения, возникающие при измерении относительного содержания изотопомеров углекислого газа $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ с помощью диодных лазеров среднего ИК диапазона, перестраиваемых в области 4.35 мкм. Основными источниками таких отклонений являются люминесцентная составляющая в излучении диодного лазера, интерференция аналитических линий поглощения CO_2 , а также вариации температуры и концентрации анализируемой газовой среды. На основе моделирования получено соотношение, позволяющее аналитически описать возникающие систематические отклонения, а также сравнить параметры аналитических пар линий, используемых для изотопического анализа.

Ключевые слова: перестраиваемые диодные лазеры, изотопическое отношение углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, молекулярная спектроскопия высокого разрешения.

1. Введение

Лазерный анализ относительного содержания $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ в выдыхаемом воздухе является одним из перспективных подходов к неинвазивной (без вторжения в организм) медицинской диагностике с применением препаратов, меченых стабильным изотопом углерода ^{13}C [1–3]. В течение последнего десятилетия было предложено несколько разных подходов к решению задачи изотопного анализа CO_2 с применением лазеров [4–7]. В работе [8] описан анализатор на основе перестраиваемых диодных лазеров (ПДЛ) среднего ИК диапазона (4.35 мкм), позволяющий проводить высокоточные измерения колебательно-вращательных спектров пропускания $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ и, сравнивая интенсивности поглощения в отдельных линиях этих молекул, определять их относительное содержание.

Оптимальными для изотопного анализа CO_2 в спектральной области 4.35 мкм являются три пары линий $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$, расположенные вблизи 2293, 2297 и 2301 см^{-1} [8] (рис.1). В данной спектральной области линии поглощения этих изотопических модификаций CO_2 сравнимы по интенсивности при существенном различии распространенности стабильных изотопов углерода в природе, которой соответствует изотопическое отношение анализируемых на практике концентраций $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$, равное ~ 0.011 . Из-за интерференции нескольких полос поглощения CO_2 в этом спектральном диапазоне наблюдается достаточно плотное расположение линий, приводящее к их частичному перекрытию. В таких условиях точное измерение поглощения в линиях затруднено, т. к. сложно восстановить огибающую лазерного импульса и уровни нулевого поглощения в каждой из линий. Для измерений относительного содержания изотопических модификаций в этом случае можно использовать лишь

реально регистрируемые резонансные особенности спектра пропускания, не являющиеся в точности изолированными линиями поглощения.

При расчете поглощения в центре линии каждого из изотопомеров делается ряд упрощений, показанных на рис.2. За уровень полного поглощения принимается уровень оптического нуля Z_{opt} детектируемого сигнала. Тем самым пренебрегают возможным наличием в излучении ПДЛ люминесцентной составляющей или слабой посторонней моды. Контур огибающей в отсутствие поглощения в каждой из аналитических линий заменяется прямой, соединяющей два ближайших к исследуемому резонансу максимума спектра пропускания.

Для аналитической линии каждого изотопа результатом обработки спектра по этой схеме является некоторая оптическая плотность

$$i\chi_{\text{meas}} = -\ln \left[\frac{iI(i\nu_0)}{iI_0(i\nu_0)} \right] = i\kappa_{\text{eff}}(i\nu_0)l,$$

где i^c – концентрация i -го изотомера в газовой смеси; $i\kappa_{\text{eff}}(i\nu_0)$ – эффективный коэффициент поглощения на частоте центра линии; l – длина оптического пути. Очевидно, что величина $i\kappa_{\text{eff}}(i\nu_0)$, рассчитываемая из этого соотношения, будет несколько отличаться от истинного значения, которое могло бы быть получено в случае изолированной линии.

Отношение оптических плотностей $i\chi_{\text{meas}}$ для линий $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$, определение которого является целью изотопного анализа, есть

$$R_\chi = \frac{^{13}\chi_{\text{meas}}}{^{12}\chi_{\text{meas}}} = \frac{^{13}\kappa_{\text{eff}}(^{13}\nu_0)^{13}c}{^{12}\kappa_{\text{eff}}(^{12}\nu_0)^{12}c} = \ln \left[\frac{^{13}I(^{13}\nu_0)}{^{13}I_0(^{13}\nu_0)} \right] / \ln \left[\frac{^{12}I(^{12}\nu_0)}{^{12}I_0(^{12}\nu_0)} \right]. \quad (1)$$

В этом случае искомое отношение концентраций изотопомеров в исследуемой среде можно представить следующим образом:

Е.В.Степанов. Институт общей физика им. А.М.Прохорова РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: Stepanov@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 4 апреля 2006 г., после доработки – 17 мая 2006 г.

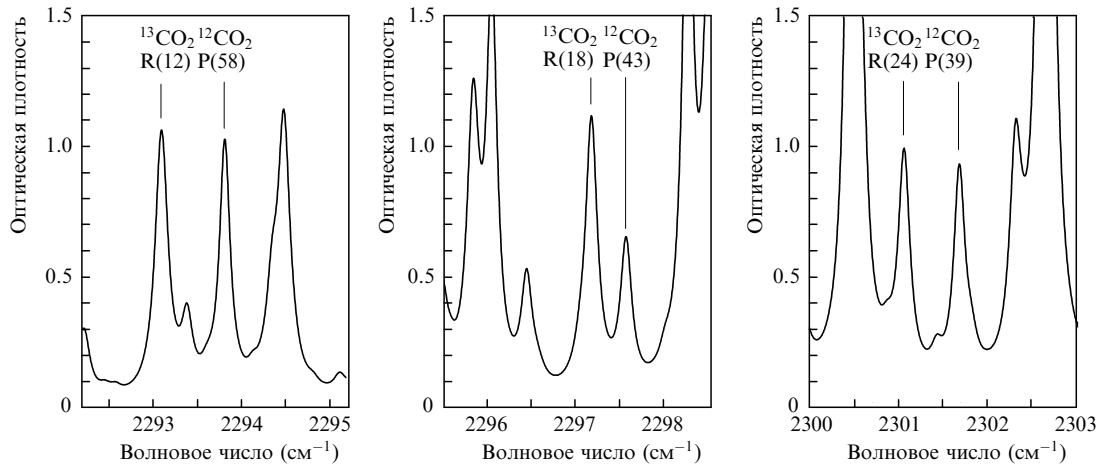


Рис.1. Спектры поглощения трех перспективных для спектрального изотопного анализа пар линий $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$, зарегистрированные с помощью ПДЛ вблизи спектральной области 4.35 мкм при суммарном давлении воздушной смеси ~ 750 Тор, парциальном давлении CO_2 20 Тор, соотношении концентраций $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ 0.0113 и длине оптического пути 10 см.

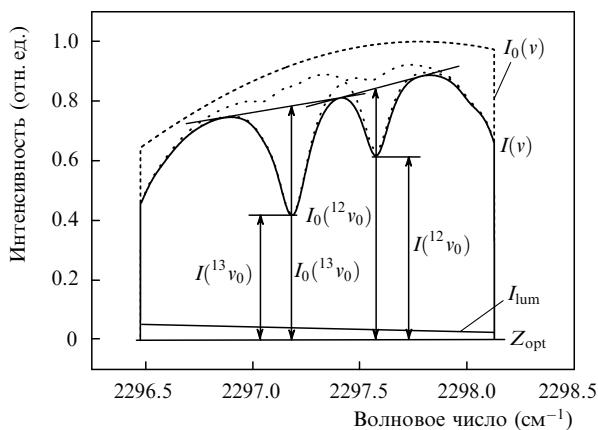


Рис.2. Одна из аналитических пар линий CO_2 и параметры, используемые для расчета изотопного отношения углерода: $I_0(v)$ – огибающая лазерного излучения в отсутствие поглощения, $I(v)$ – детектируемый спектр пропускания, I_{lum} – люминесцентная составляющая, Z_{opt} – уровень оптического нуля, пунктирные линии – огибающие в отсутствие поглощения в одной из аналитических линий.

$$R = \frac{^{13}c}{^{12}c} = \frac{^{12}\kappa_{\text{eff}}(^{12}v_0)}{^{13}\kappa_{\text{eff}}(^{13}v_0)} \ln \left[\frac{^{13}I(^{13}v_0)}{^{13}I_0(^{13}v_0)} \right] / \ln \left[\frac{^{12}I(^{12}v_0)}{^{12}I_0(^{12}v_0)} \right]$$

$$= \frac{^{12}\kappa_{\text{eff}}(^{12}v_0)}{^{13}\kappa_{\text{eff}}(^{13}v_0)} R_{\chi}$$

Поскольку κ_{eff} отличается от истинного коэффициента поглощения в линии, то и рассчитываемое из экспериментальных данных значение R_{χ} будет отличаться от R_{tab} , которое можно получить при использовании табличных параметров линий поглощения $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ (интенсивность и коэффициент уширения линий, а также стандартная относительная распространенность изотопов).

Актуальным является рассмотрение систематических погрешностей изотопного анализа, возникающих при измерениях величины R_{χ} с помощью ПДЛ и использовании ее вместо искомого значения R . Ниже будут приведены результаты анализа отклонений R_{χ} от R_{tab} , обусловленных вариациями некоторых факторов, и предложены алгоритмы и методы их учета.

2. Источники систематических погрешностей при изотопном анализе

В условиях реального эксперимента с применением методов диодной лазерной спектроскопии систематические погрешности в определении изотопического отношения углерода обусловлены погрешностями измерения спектра пропускания исследуемой газовой смеси и расчета резонансного поглощения. Основные источники систематических ошибок, возникающих при регистрации спектров пропускания с помощью ПДЛ, были ранее рассмотрены в [8].

В настоящей работе анализируются погрешности, обусловленные изменением спектроскопических характеристик анализируемой газовой смеси при вариациях температуры, а также спецификой ПДЛ как источника переизлучаемого ИК излучения (наличие люминесцентной составляющей в излучении и неодномодовость излучения, специфичная форма огибающей лазерного импульса). Влияние этих факторов было промоделировано нами с помощью компьютерных расчетов. Это позволило сравнить аналитические характеристики различных пар линий $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$, определить устойчивость получаемых результатов к изменениям условий регистрации спектров, оценить систематические отклонения, вызванные различными причинами, установить взаимосвязь между последними для различных экспериментальных условий и выбрать оптимальные режимы анализа изотопического отношения углерода.

При моделировании использовались спектры пропускания CO_2 , эмулируемые для условий выдыхаемого воздуха на основе табличных параметров линий CO_2 [9] с учетом влияния исследуемых факторов, и алгоритмы и процедуры обработки спектров, которые применяются в работе со спектрами, измеряемыми экспериментально с помощью ПДЛ [8]. Такой подход был оправдан тем, что точное аналитическое описание систематических отклонений затруднено из-за сложности структуры обрабатываемых спектров CO_2 (множественность расположенных поблизости линий и сильное влияние крыльев более интенсивных линий) и большого числа факторов, от которых зависят параметры этих спектров.

Наиболее значимыми причинами систематических отклонений данных при измерении изотопического отно-

нения углерода с помощью ПДЛ являются:

- чувствительность отношения интенсивностей аналитических линий к температуре;
- наличие люминесцентной составляющей в спектре излучения ПДЛ, приводящей к ошибке определения уровня нулевого пропускания;
- влияние алгоритма обработки сложного профиля спектра поглощения, образуемого крыльями интенсивных близлежащих линий поглощения;
- зависимость результата от абсолютной величины поглощения в аналитических линиях, обусловленная наличием предыдущих трех факторов.

Именно этот набор влияющих факторов был включен в анализ в виде варьируемых параметров, используемых при моделировании.

3. Методика моделирования

На первом этапе моделирования проводилась эмуляция лазерных спектров пропускания CO_2 для различных экспериментальных условий, которые могут быть реализованы при регистрации спектров с помощью ПДЛ, с целью расчета спектров для различных комбинаций варьируемых параметров. Этот этап состоял из нескольких последовательных шагов.

Сначала осуществлялся расчет параметров линий, вовлекаемых в моделирование исследуемых спектральных участков (вблизи 2293 , 2297 и 2301 см^{-1}), для различных температур и при условии стандартного относительного содержания $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$, равного ~ 0.0113 [10]. Расчет проводился на основе данных HITRAN96 [9] и температурных зависимостей интенсивности и ширины линий, заложенных в этой базе. В него включались линии поглощения $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$, находящиеся на расстоянии $\pm 10 \text{ см}^{-1}$ от используемых для изотопного анализа пар линий и имеющие интенсивность не менее $1 \times 10^{-23} \text{ см} \cdot \text{мол}^{-1}$. Температура при расчете варьировалась в диапазоне $287 - 301 \text{ К}$ с шагом 2 К .

Далее для исследуемых пар линий CO_2 эмулировались спектры коэффициента поглощения для каждого значения температуры при условиях, соответствующих атмосферному давлению. При этом задавались дискретность расчета спектра по частоте (10^{-3} см^{-1}), удаленность вовлекаемых в расчет линий ($\pm 10 \text{ см}^{-1}$), протяжен-

ность рассчитываемых спектральных участков (4 см^{-1}) и форма линий (лоренцева).

Расчитанные спектры коэффициента поглощения использовались затем для эмуляции нескольких серий спектров пропускания, эквивалентных экспериментально регистрируемому с помощью ПДЛ. При расчете для каждой температуры варьировались относительное содержание CO_2 в воздухе (от 0.1% до 4% , шаг 1%) и люминесцентная подставка в лазерном спектре (от нуля до 9% , шаг 3%). Длина оптического пути принималась равной 10 см , а общее давление – 760 Тор . В результате для каждой аналитической пары линий $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ была сформирована серия спектров пропускания, различающихся исследуемыми варьируемыми параметрами (всего по 160 спектров для каждой из пар линий).

На следующем этапе к эмулированным спектрам пропускания применялись процедура и алгоритм расчета параметра R_{χ}^m для линий $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$, описанные в [8] и использовавшиеся для обработки экспериментально регистрируемых с помощью ПДЛ спектров.

На рис.3 представлены результаты расчета $R_{\chi}^m(T, p_{\text{CO}_2}, I_{\text{lum}}) = \chi_m^{13} / \chi_m^{12}$ для трех пар линий, приведенных на рис.1. Показаны зависимости $R_{\chi}^m(T, p_{\text{CO}_2}, I_{\text{lum}})$ от поглощения в линиях $^{13}\text{CO}_2$, т.е. от χ_m^{13} , при различных температурах и люминесцентных составляющих (группы по четыре точки) в излучении ПДЛ. Видно, что чувствительность получаемых значений к изменению поглощения в линиях, а следовательно, к концентрации CO_2 и к люминесцентной составляющей, зависит от температуры. При некоторых условиях эффект меняет знак. Это связано, в первую очередь, с зависимостью отношения интенсивностей линий различных изотопмеров, входящих в аналитическую пару, от температуры. Систематическая ошибка, обусловленная рассматриваемыми факторами, тем выше, чем больше различие между поглощениями в используемых линиях.

При температурах, соответствующих выравниванию интенсивностей линий в паре, наблюдается наибольшая устойчивость данных к изменению поглощения или люминесцентной составляющей. Из рис.3 видно, что для пары линий 2293 см^{-1} это имеет место при температуре $\sim 293 \text{ К}$ ($\sim 20^\circ\text{C}$), а для пары 2301 см^{-1} – при температуре $\sim 302 \text{ К}$ ($\sim 29^\circ\text{C}$). Для пары 2297 см^{-1} , линии которой при комнатных температурах различаются по интенсивности

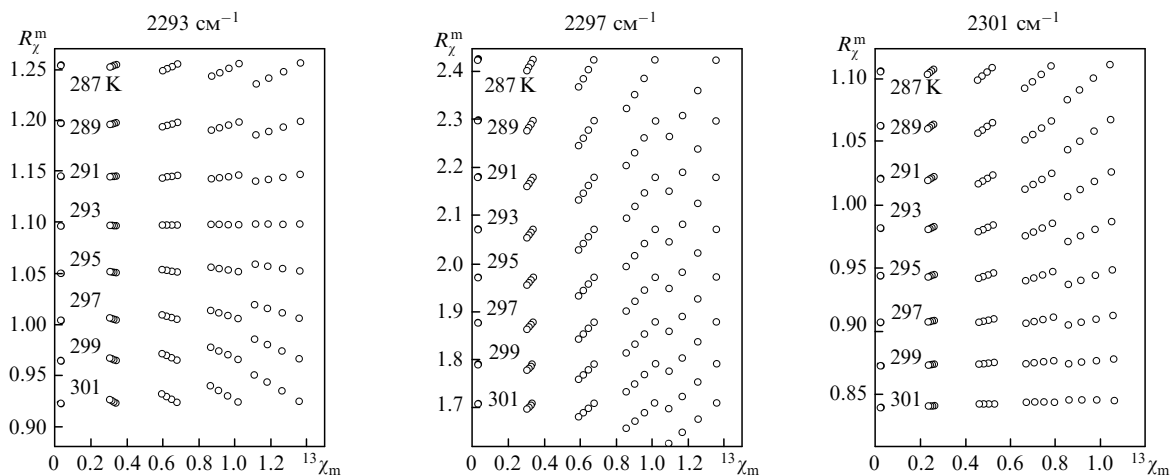


Рис.3. Зависимости отношения расчетных коэффициентов поглощения в аналитических линиях $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ от величины поглощения в линии $^{13}\text{CO}_2$ при различных температурах и величинах люминесцентной составляющей (группы по четыре точки) в излучении ПДЛ для трех используемых дублетов.

приблизительно в 2 раза, в рабочем интервале температур (15–35 °С) диапазон устойчивости данных к изменению рассматриваемых факторов отсутствует.

4. Определение функциональных зависимостей

Цель следующего этапа моделирования состояла в нахождении функциональных зависимостей, которыми можно было бы описать получаемую дисперсию данных, т. е. необходимо было определить вид функции

$$R^m = R_{\chi}^m(T, A, L)$$

и найти значения входящих в нее констант. Здесь T – температура; $A = {}^{13}\chi_m$ – измеряемая амплитуда линии ${}^{13}\text{CO}_2$; L – относительная доля люминесцентной составляющей в сигнале ПДЛ.

Анализ данных показал, что в первую очередь можно определить, как влияют на результат изменения, обусловленные зависимостью отношения интенсивностей используемых линий поглощения от температуры. Для этого функцию R^m удобно представить в виде

$$R^m = R_0^m(T) \left[1 + \frac{\varepsilon(T, A, L)}{1000} \right],$$

где $\varepsilon(T, A, L)$ – добавка к основной величине отношения поглощения различных изотопов, зависящая от изменяющихся факторов T , A и L ; $R_0^m(T)$ – зависимость отношения линий изотопомеров от температуры в отсутствие других возмущающих факторов.

На рис.4 представлены зависимости $\varepsilon(T, A, L)$ от поглощения в линии ${}^{13}\text{CO}_2$ для различных дублетов. Как и на рис.3, здесь варьируемыми параметрами являются температура и люминесцентная составляющая. При этом значения $R_0^m(T)$ для каждой из температур, использованных при моделировании, находились с помощью экстраполяции расчетных данных для $L = 0$ в область малых поглощений, где $A \approx 0$. Было найдено, что зависимость $R_0^m(T)$ в используемом температурном диапазоне может

Табл.1. Значения констант разложения в соотношении (3).

Параметры	Пары линий		
	2293 cm^{-1}	2297 cm^{-1}	2301 cm^{-1}
R_0	35.98	98.83	25.17
R_1	-0.2140	-0.6078	-0.1457
R_2	0.0003241	0.0009472	0.0002157
B_0	-14.40	-49.61	393.4
B_1	0.05394	0.2639	-2.780
B_2	0	-0.000322	0.00496
M_0^0	-34.06	-22.32	0.3400
M_1^0	0.1166	0.06749	-0.01618
M_2^0	0	0	0.0000502
M_0^1	-19.06	-8.376	-1.48
M_1^1	0.06513	0.02418	0.0026
M_2^1	0	0	0
M_0^2	-23.31353	-4.29897	389.08
M_1^2	0.07962	0.0107	-2.907
M_2^2	0	0	0.00537
K_0	1	1	1
K_1	0.001	0.00045	0.00084
K_2	0.006	0.0105	0.009

Примечание. Во всех случаях число обрабатываемых точек $N = 160$.

быть с достаточной точностью описана с помощью квадратичного по температуре соотношения типа

$$R_0^m(T) \approx R_0 + R_1 T + R_2 T^2, \quad (2)$$

где коэффициенты R_0 , R_1 и R_2 для каждого из дублетов определяются с помощью аппроксимант, наилучшим образом описывающих расчетные данные. Найденные значения R_0 , R_1 и R_2 приведены в табл.1.

Из рис.4 следует, что дисперсия данных при вариациях температуры, интенсивности поглощения и люминесцентной составляющей имеет достаточно закономерный и регулярный вид, специфичный для каждого из используемых дублетов. Отметим, что при вариации учитываемых параметров в упомянутых выше пределах максимальный разброс для дублета 2293 cm^{-1} составляет

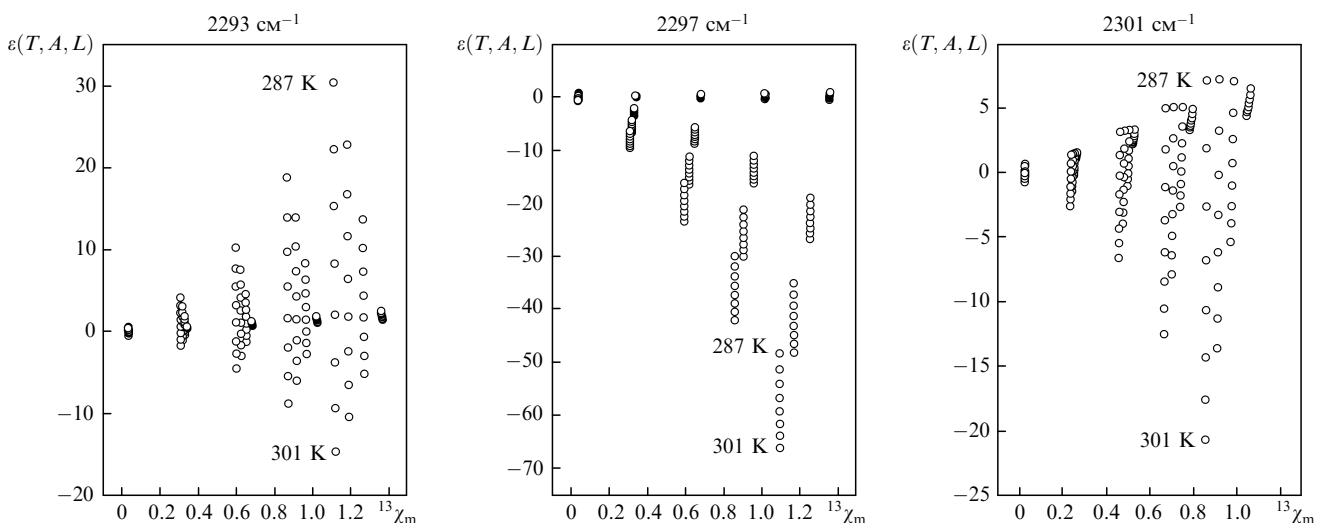


Рис.4. Вариации значений $\varepsilon(T, A, L)$, рассчитанных с учетом температурного фактора $R_0^m(T)$, при изменении поглощения в линии ${}^{13}\text{CO}_2$ и люминесцентной составляющей излучения ПДЛ для трех используемых дублетов. Здесь и на остальных рисунках в каждой серии из восьми точек, соответствующей заданному уровню люминесценции, температура изменяется от 287 до 301 К.

$\sim 45\%$, для дублета $2297\text{ см}^{-1} \sim 68\%$, а для дублета $2301\text{ см}^{-1} \sim 28\%$, т.е. последний дублет наименее чувствителен к температурным изменениям.

Детальный анализ функции $\varepsilon(T, A, L)$ показал, что ее можно представить в виде произведения измеряемого коэффициента поглощения $^{13}\text{CO}_2$ на сумму двух функций, одна из которых зависит только от температуры, т. е.

$$\varepsilon(T, A, L) = A[\beta(T) + \xi(T, A, L)].$$

При этом функцией $\beta(T)$ описываются расчетные данные, получаемые в случае $L = 0$, а она сама также может быть представлена в виде квадратичного разложения по степеням температуры:

$$\beta(T) = B_0 + B_1 T + B_2 T^2.$$

Значения коэффициентов разложения B_0, B_1 и B_2 определяются для каждого из дублетов при анализе расчетных данных (см. табл.1).

В этом случае для функции $\xi(T, A, L)$, являющейся остаточной малой добавкой и описывающей влияние люминесцентной составляющей, характерно то, что она может быть представлена в виде произведения самой люминесцентной составляющей L на многочлен $\kappa(L, A)$ разложения по L и A и многочлен $\mu(T, A)$ разложения по степеням A и T , т. е.

$$\xi(T, A, L) = L\kappa(L, A)\mu(T, A),$$

$$\mu(T, A) = (M_0^0 + M_1^0 T + M_2^0 T^2)$$

$$+ (M_0^1 + M_1^1 T + M_2^1 T^2)A + (M_0^2 + M_1^2 T + M_2^2 T^2)A^2,$$

$$\kappa(L, A) = K_0 + (K_1 + K_2 A^2)L.$$

На рис.5 показан разброс расчетных данных, получаемый после учета влияния множителя $L\kappa(L, A)$, т. е. параметра $\mu(T, A) = \xi(T, A, L)/L\kappa(L, A)$. На этом рисунке через полученные расчетные значения, соответствующие различным варьируемым параметрам (температура и лю-

минесцентная составляющая сигнала ПДЛ), проведены аппроксимационные кривые, позволяющие найти константы разложения многочлена $\mu(T, A)$ по степеням температуры и поглощения в линии $^{13}\text{CO}_2$, наилучшим образом описывающие расчетные данные (см. табл.1).

Таким образом, итоговое выражение, описывающее основные зависимости рассчитываемого изотопического отношения R^m от температуры, величины поглощения в линии $^{13}\text{CO}_2$ и доли люминесцентной составляющей сигнала, может быть представлено в виде

$$R_\chi^m(T, A, L) = R_0^m(T) \left\{ 1 + \frac{1}{1000} A[\beta(T) + L\kappa(L, A)\mu(T, A)] \right\}. \quad (3)$$

Различие между значением $R_\chi^m(T, A, L)$, определяемым из эмулированных спектров при их обработке, и значением $R_\chi^{\text{calc}}(T, A, L)$, получаемым из (3) с использованием найденных коэффициентов, т. е.

$$\delta R(T, A, L) = R_\chi^m(T, A, L) - R_\chi^{\text{calc}}(T, A, L),$$

характеризует качество описания расчетных данных с помощью выражения (3).

На рис.6 для используемых дублетов представлен разброс величин $\delta R(T, A, L)$ как функция поглощения в линии $^{13}\text{CO}_2$, полученный в результате применения описываемой методики. Параметры разложения, найденные в процессе моделирования и подгонки данных $R_\chi^m(T, A, L)$, приведены в табл.1 для каждого из дублетов. Отметим, что для пары линий 2293 см^{-1} среднее значение отклонения $\delta R = -0.00047\%$, стандартное отклонение (Sd) составляет 0.0756% и среднеквадратичное отклонение (Se) равно 0.0077% , для пары линий 2297 см^{-1} $\delta R = -0.000102\%$, Sd = 0.026% и Se = 0.00267% , а для пары линий 2301 см^{-1} $\delta R = 0.02334\%$, Sd = 0.02157% и Se = 0.0022% . Необходимо также обратить внимание на то, что среднеквадратичное отклонение подгонки данных, полученное с использованием перечисленных параметров, составляет менее 0.1% . Таким образом, точность учета систематических отклонений, которую можно получить при контроле изменяющихся параметров (тем-

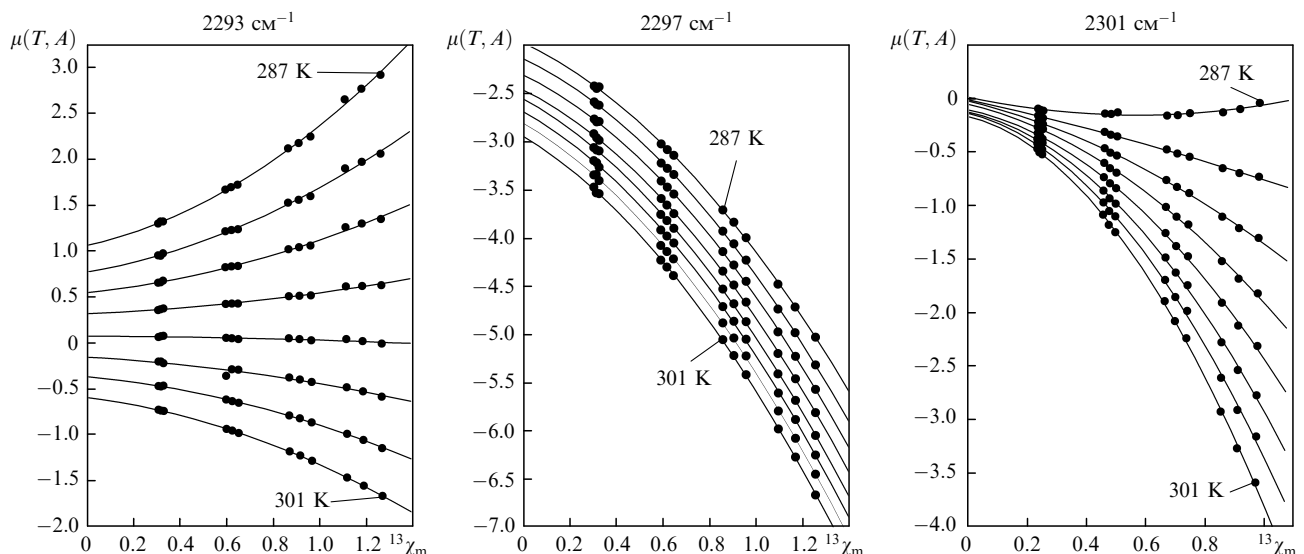


Рис.5. Разброс расчетных данных после выполнения нормировки на многочлен $L\kappa(L, A)$ и результат подгонки аппроксимационных кривых для нахождения параметров многочлена $\mu(T, A)$.

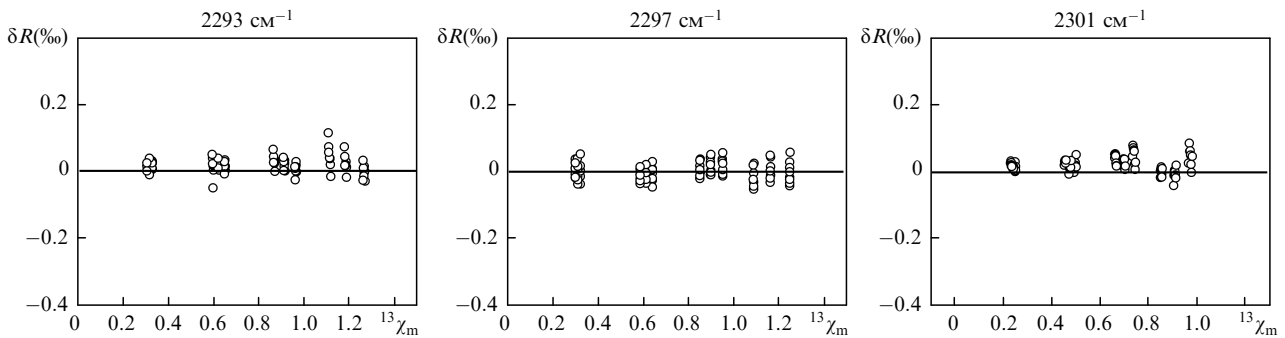


Рис.6. Разброс результирующего остатка после подгонки данных, рассчитанных с использованием соотношения (3).

пература, парциальное давление CO_2 и люминесцентная подставка) и внесении поправок к получаемому значению в соответствии с соотношением (3), может быть существенно лучше, чем требуемая для диагностических приложений ошибка измерения изотопического отношения углерода ($\sim 0.5\%$).

5. Обсуждение результатов моделирования

Результаты моделирования позволяют сравнить аналитические свойства рассматриваемых пар линий с точки зрения минимизации и/или учета возможных систематических отклонений данных. С их помощью были рассчитаны значения температурного коэффициента $R(T)$ и амплитудного коэффициента $\beta(T)$ при комнатной температуре (20°C) в отсутствие люминесцентной составляющей в лазерном сигнале, а также температура, при которой получаемые данные наименее чувствительны к наличию люминесценции. Их значения приведены в табл.2.

Анализ данных табл.2 показывает, что для минимизации зависимости результата анализа изотопического отношения углерода от температуры чуть более предпочтительней пара линий 2301 см^{-1} , поскольку пары линий 2293 и 2297 см^{-1} обладают близкими свойствами. Зависимость результата от амплитуды линий поглощения при нулевой люминесцентной составляющей и $T = 293\text{ К}$ минимальна для пары линий 2297 см^{-1} . При использовании этого дублета изменение коэффициента поглощения линий на единицу вызовет отклонение получаемого значения изотопического отношения всего лишь на $\sim 0.07\%$. При использовании пары линий 2293 см^{-1} отклонение результата на $\sim 0.5\%$ будет наблюдаться лишь при различии коэффициентов поглощения в линии примерно на 30% . Следовательно, в этом случае результаты также достаточно устойчивы к погрешностям наполнения аналитической кюветы. Гораздо более сильная зависимость наблюдается для пары линий 2301 см^{-1} , что требует при

ее использовании выдерживать постоянной амплитуду линий с точностью не хуже 10% . Это можно связать с влиянием близко расположенных гораздо более интенсивных линий поглощения CO_2 .

Как следует из соотношения (3), рассчитываемое значение R_λ не будет зависеть от величины люминесцентной составляющей, если зануляется один из многочленов $\kappa(L, A)$ или $\mu(T, A)$. Поскольку $\kappa > 1$, то, приравняв $\mu(T, A)$ нулю, можно определить температуру, при которой для определенного значения поглощения (например, ~ 1) получаемые данные изотопного анализа будут устойчивы к влиянию люминесценции. Как следует из табл.2, при комнатных температурах это наблюдается для пар линий 2293 и 2301 см^{-1} , что позволяет при необходимости использовать эту особенность в измерениях. В то же время для пары линий 2297 см^{-1} в диапазоне комнатных температур наблюдается наиболее сильная чувствительность к люминесцентной составляющей. Таким образом, по совокупности свойств наиболее предпочтительной для практического использования является пара линий 2293 см^{-1} .

Если параметры T, A, L контролируются с необходимой точностью, то моделирование позволяет оценить систематические отклонения экспериментальных данных определения изотопического отношения углерода, обусловленные изменениями условий проведения измерений, и внести соответствующие поправки. Например, при фиксированной люминесцентной подставке и постоянной температуре можно найти поправочный коэффициент, используемый при исследовании проб с разным содержанием CO_2 . И наоборот, при постоянном L для близких амплитуд поглощения в линиях можно учесть влияние вариаций температуры окружающей среды. Внесение таких поправок позволяет редуцировать получаемые экспериментальные данные к стандартным условиям исследований.

6. Заключение

Таким образом, проведен анализ систематических отклонений, возможных при измерении относительного содержания изотопов углекислого газа $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ с помощью перестраиваемых диодных лазеров среднего ИК диапазона в районе 4.35 мкм . При этом в качестве основных источников таких отклонений рассматривались люминесцентная составляющая в излучении диодного лазера, интерференция аналитических линий поглощения CO_2 , а также вариации температуры и концентрации анализируемой газовой среды. На основе моделирования было получено соотношение, позволяющее анали-

Табл.2. Сравнительная характеристика пар линий $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$.

Параметр	Пары линий		
	2293 см^{-1}	2297 см^{-1}	2301 см^{-1}
Температурный коэффициент при $T = 293\text{ К}, L = 0$ ($\%/K$)	-24	-26	-19
Амплитудный коэффициент при $T = 293\text{ К}, L = 0$ ($\%$)	1.40	0.069	4.67
Температура минимальной чувствительности к люминесцентной подставке при $\mu = 0, A = 1$ (К)	293.9	351.5	301.8

тически описывать возникающие систематические отклонения, а также сравнивать параметры аналитических пар линий, используемых для изотопического анализа. С помощью этого соотношения можно вносить поправки в получаемые экспериментально результаты и минимизировать систематические отклонения до значений менее 0.1 %, что важно для практических применений разработанной методики в целях медицинской диагностики.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 05-08-50288).

1. Кузнецов А.И., Логачев А.П., Степанов Е.В. *Изв. АН СССР*, № 10, 1909 (1990).
2. Ивашкин В.Т., Никитина Е.И., Степанов Е.В., Миляев В.А., Зырянов П.В. В сб.: *Helicobacterl Pylori: Революция в гастроэнтерологии* (М.: Слово, 1999, с. 130).
3. Степанов Е.В., Миляев В.А., Селиванов Ю.Г. *УФН*, **170** (4), 458 (2000).
4. Becker J.F., Sauke T.B., Loewenstein M. *Appl. Opt.*, **31** (12), 1921 (1992).
5. Cooper D.E., Martinelli R.U., Carlisle C.B., Riris H., Bour D.B., Menna R.J. *Appl. Opt.*, **32** (33), 6727 (1993).
6. Higashi Y., Ohohara H., Sasaki Y. *Igaku*, **4**, 8 (1994).
7. Murnick D.E., Peer V.J. *Science*, **263**, 945 (1994).
8. Степанов Е.В. *Квантовая электроника*, **32** (11), 981 (2002).
9. Rothman L.S., Rinsland C.P., Goldman A., Massie S.T., Edwards D.P., Flaud J.-M., Perrin A., Camy-Peyret C., Dana V., Mandin J.-Y., Schroeder J., McCann A., Gamache R.R., Wattson R.B., Yoshino K., Chance K.V., Jucks K.W., Brown L.B., Nemtchinov V., Varanasi P. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, **60**, 665 (1998).
10. *Физические величины. Справочник*. Под ред. И.С.Григорьева и Е.З.Мейлихова (М.: Энергоатомиздат, 1991).