

# Измерение отношения концентраций изотопов $^{13}\text{C}$ и $^{12}\text{C}$ при атмосферном давлении по поглощению излучения диодного лазера углекислым газом в области $\sim 2$ мкм

Е.С.Мирончук, И.В.Николаев, В.Н.Очкин, С.С.Родионова, М.В.Спиридонов, С.Н.Цхай

*Методом диодной лазерной спектроскопии с применением трехканальной схемы и многопроходной кюветы измерено отношение концентраций  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$  в выдыхаемом человеком воздухе. В отличие от проводившихся ранее измерений в области спектра  $\sim 4.3$  мкм с разрешением вращательной структуры при понижении давления в отобранных пробах, измерения проводятся в области  $\sim 2$  мкм, где лежат более слабые полосы поглощения  $\text{CO}_2$ . Это дает возможность использовать лазеры и приемники излучения, работающие при комнатной температуре. Детальное моделирование спектра со столкновительным уширением линий и привлечение регрессионного анализа позволяют проводить измерения при атмосферном давлении с погрешностью  $\sim 0.04\%$ , удовлетворяющей требованиям медицинской диагностики язвенных заболеваний.*

**Ключевые слова:** абсорбционная спектроскопия, диодные лазеры, изотопы углерода, линейная регрессия.

## 1. Введение

Отношение концентраций стабильных изотопов углерода  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  в углекислом газе представляет интерес для многих приложений, таких как геоэкология, предсказание извержений вулканов [1] и медицина (в дыхательных тестах для предсказания гастроэнтерологических заболеваний [2]). Эти приложения требуют высокой точности и воспроизводимости результатов измерений, т.к. необходимо фиксировать незначительные изменения отношения концентраций изотопов под влиянием различных факторов. Для медицинских применений требуемая погрешность составляет 0.05 %.

Методы абсорбционной спектроскопии используются для измерения отношения концентраций изотопов углерода в углекислом газе преимущественно в трех спектральных областях ( $\sim 4.3$ ,  $\sim 2$  и  $\sim 1.6$  мкм), относительно свободных от полос поглощения водяных паров. Сечение поглощения  $\text{CO}_2$  максимально в области  $\sim 4.3$  мкм и снижается на два и пять порядков в областях  $\sim 2$  и  $\sim 1.6$  мкм соответственно. В наиболее чувствительной области спектра ( $\sim 4.3$  мкм) в настоящее время получена погрешность измерения отношения концентраций изотопов углерода 0.003 % [3]. В то же время измерения в этой спектральной области связаны с применением криогенного охлаждения аппаратуры или пока еще уникальных квантово-каскадных лазеров, работающих при комнатной температуре, но по-прежнему в комбинации с охлаждаемыми детекторами. В спектральной области  $\sim 1.6$  мкм из-за малости сечения поглощения чувствительность резко падает и необходимо использование большой оптиче-

ской длины пути в высокодобротных резонаторах. Так, в [4] при регистрации интегральной интенсивности выходящего из резонатора излучения получена погрешность измерения 0.18 %. Интерес к спектральной области  $\sim 1.6$  мкм связан с возможностью применения волоконной оптики. В области  $\sim 2$  мкм, являющейся промежуточной по величине сечения поглощения, применяются диодные лазеры и приемники, работающие при комнатной температуре. Точность измерения отношения концентраций изотопов в этой области составляет 0.05 % [5].

Практически во всех известных экспериментах измерения проводятся при пониженных давлениях, когда вращательная структура спектра разрешена. В отсутствие переналожения спектральных линий точность измерений концентраций может быть существенно повышена [6]. В настоящей работе предлагается методика измерения концентраций изотопов углерода и их отношения на основе сравнения измеренного и рассчитанного спектров поглощения  $\text{CO}_2$  в области  $\sim 2$  мкм. Эксперименты выполнялись при атмосферном давлении и комнатной температуре. Исследовались смеси воздуха и  $\text{CO}_2$  (3 %) и выдыхаемый человеком воздух.

## 2. Экспериментальная техника и методика измерений

Принципиальная схема экспериментальной установки, приведенная на рис.1, аналогична подробно описанной в [7]. Здесь укажем лишь характеристики ее элементов и специфические особенности методики измерений.

Спектральная область излучения используемого лазера на основе соединения  $\text{A}_3\text{B}_5$  (InGaAlAs/InP) с вертикальным резонатором фирмы Vertilas составляла около 2 мкм, выходная мощность – примерно 1 мВт, область непрерывной перестройки частоты –  $7-15\text{ см}^{-1}$ . Диодный лазер установлен на термоэлектрическом элементе Пельтье в герметичном корпусе. Стабилизация температуры лазера на уровне  $2 \times 10^{-4}$  К обеспечивалась с помощью платы ввода-вывода NI-PCI-6120 и блока упра-

И.В.Николаев, В.Н.Очкин, С.С.Родионова, М.В.Спиридонов, С.Н.Цхай. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: tskhai@sci.lebedev.ru  
Е.С.Мирончук. Институт физики НАН Украины, 03028 Киев, просп. Науки, 46

Поступила в редакцию 2 апреля 2008 г., после доработки – 19 сентября 2008 г.

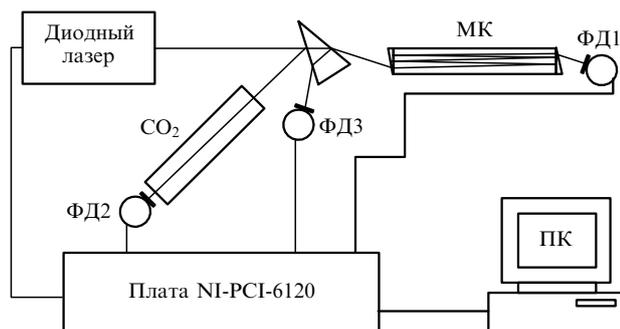


Рис.1. Схема экспериментальной установки

вления. Питание лазера осуществлялось импульсами тока специальной формы с длительностью 20 мс и частотой повторения 10–15 Гц [7], а перестройка частоты излучения – плавным изменением тока инжекции. Амплитуда тока инжекции составляла 3–7 мА. В измерительной схеме имеются три оптических канала: аналитический канал с многопроходной кюветой (МК) и фотоприемником ФД1; канал частотной калибровки (фотоприемник ФД2); канал регистрации базовой линии (фотоприемник ФД3). Все фотоприемники были изготовлены фирмой Hamamatsu (марка G-8372-01). Управление лазерным излучением и схемой стабилизации температуры, а также регистрация сигналов проводятся с помощью платы ввода-вывода и контролируются персональным компьютером ПК с использованием программы, написанной в среде LabView.

Многопроходная кювета типа кюветы Эрио [8], находящаяся в аналитическом канале, состояла из двух зеркал с алюминиевым покрытием и отверстиями для ввода и вывода излучения. Зеркала имели радиус кривизны 1 м, расстояние между ними было равно  $\sim 40$  см. Зеркала вакуумно-плотно монтировались на кварцевой трубке диаметром  $\sim 2.2$  см, общий объем кюветы составлял  $\sim 150$  см<sup>3</sup>. После десяти двойных отражений внутри кюветы излучение лазера выходило через отверстие и попадало на фотоприемник ФД1. Эффективная оптическая длина пути равнялась  $\sim 8$  м. Вблизи торцов кюветы к ней припаяны два вакуумных крана для подключения к вакуумной системе и системе напуска газа. Наполнение кюветы воздушной смесью с повышенным содержанием  $\text{CO}_2$  или выдыхаемым человеком воздухом осуществлялось путем ее продувки.

Во второй и третий каналы направлялось излучение лазера, отраженное от двух поверхностей разделительного клина. Во втором канале с детектором ФД2 находилась кювета с чистым  $\text{CO}_2$  при давлении 70 Тор для калибровки частоты излучения лазера.

Измерения концентраций молекул  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$  проводились путем сравнения измеренного спектра со спектрами, рассчитанными для известных концентраций молекул. Такая процедура требует идентификации и частотной калибровки измеренного спектра. Для калибровки измерялись интенсивности и положения разрешенных линий  $^{12}\text{CO}_2$  при пониженном давлении. На первом этапе калибровки, считая приращение частоты генерации лазера  $\nu$  строго пропорциональным приращению тока инжекции  $j$  ( $\Delta\nu \sim \Delta j$ ) и зная примерный (средний) коэффициент пропорциональности  $b$  между ними, каждому значению тока инжекции мы ставили в соответствие относительную частоту генерации лазера

$$\nu_{\text{rel}}(j) = (j - j_0)b,$$

где  $j_0$  – начальный ток инжекции. После этого находились частота  $\nu_{\text{rel}n}$  и интенсивность  $A_n$  максимумов линий в спектре поглощения, где  $n$  – номер линии поглощения, соответствующий ее положению на частотной шкале относительно остальных регистрируемых линий в исследуемом спектре. Эта процедура позволяет сформировать частотный и амплитудный массивы  $[\nu_{\text{rel}}]$  и  $[A]$  в формате базы данных HITRAN [9] с числом данных, ограниченным числом регистрируемых спектральных линий поглощения для ускорения счета. Для упрощения вычислений в дальнейшем частотный массив нормировался следующим образом:

$$\nu_{\text{rel}n}^{(1)} = \nu_{\text{rel}n} - \nu_{\text{rel}0}.$$

После такой нормировки нуль на шкале частот соответствует первой линии массива.

На следующем этапе уточнялись частоты линий поглощения с привязкой их к базе данных HITRAN. Для этого первая линия массива с частотой  $\nu_{\text{rel}0}^{(1)}$  совмещалась с одной из линий базы данных HITRAN с частотой  $\nu_{\text{H}}$ , в результате чего частоты остальных линий этого массива определялись следующим образом:

$$\nu_{\text{rel}n}^{(2)} = \nu_{\text{rel}n}^{(1)} + \nu_{\text{H}}.$$

Далее элементы массива  $[\nu_{\text{rel}}^{(2)}]$  совмещались с частотами ближайших по спектру линий из базы данных HITRAN, при этом интенсивности таких линий образуют массив  $[A_{\text{H}}]$ , по размеру эквивалентный массиву  $[A]$ , который служит уже для сравнения амплитуд линий из базы данных HITRAN с амплитудами линий наших спектров. Модельные эксперименты показали, что при добавлении к рассчитанному спектру белого шума (с интенсивностью 20 % от средней интенсивности рассчитанного спектра) корреляционное сравнение массивов  $[A]$  и  $[A_{\text{H}}]$  может приводить к ошибочным результатам калибровки. В качестве оптимальных характеристик для корреляционного анализа были выбраны отношения амплитуд соседних линий в спектре. Таким образом далее осуществлялся переход от массивов  $[A]$  и  $[A_{\text{H}}]$  к их характеристическим массивам  $[B]$  и  $[B_{\text{H}}]$  и рассчитывался коэффициент корреляции  $\text{corr}\{[B], [B_{\text{H}}]\}$  для данной пары массивов. Элементы характеристических массивов и коэффициент корреляции определялись следующими соотношениями:

$$B_n = A_{n+1}/A_n,$$

$$B_{\text{H}n} = A_{\text{H}n+1}/A_{\text{H}n},$$

$$\text{corr}\{[B], [B_{\text{H}}]\} = \frac{\sum_n (B_n - \bar{B})(B_{\text{H}n} - \bar{B}_{\text{H}})}{\left[ \sum_n (B_n - \bar{B})^2 \sum_n (B_{\text{H}n} - \bar{B}_{\text{H}})^2 \right]^{1/2}},$$

где  $n$  – номер элемента массива. Такая операция проводилась для всех линий спектрального диапазона из базы данных HITRAN вблизи линий генерации лазера. По максимуму полученной корреляционной зависимости между положениями линий измеренного спектра и линий спектрального участка из базы данных HITRAN осуществлялась частотная привязка линий поглощения.

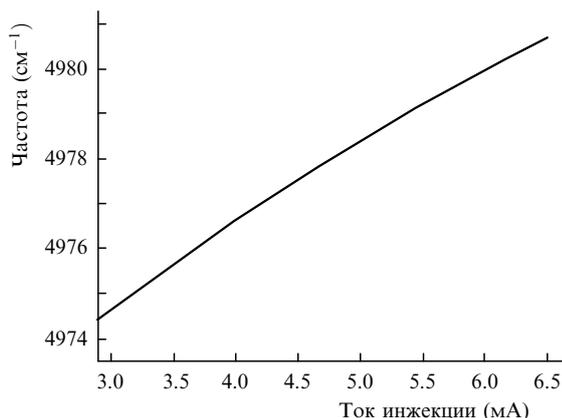


Рис.2. Зависимость частоты лазерного излучения от тока инжекции, полученная в результате частотной калибровки.

После привязки положений линий в калибровочном спектре к абсолютным частотам проводилась полиномиальная интерполяция всей шкалы частот в области перестройки частоты лазерного излучения. Вся процедура выполнялась автоматически с помощью программного обеспечения в среде LabView. При этом оцениваемая точность частотной привязки лазерного излучения составляла  $\sim 0.001 \text{ см}^{-1}$ . На рис.2 приведена типичная перестроенная характеристика лазера.

Третий канал измерительной схемы позволяет контролировать базовую линию (интенсивность лазерного излучения в отсутствие поглощения). Расстояние от приемника ФДЗ до клина выбиралось равным расстоянию от клина до ФД1 в открытой атмосфере (вне МК) для исключения влияния на точность измерений поглощения излучения в атмосфере на этих участках.

Обработка спектра в аналитическом канале осуществлялась методом линейной регрессии [7]. В соответствии с законом Ламберта–Бера можно записать выражение для интенсивности лазерного излучения  $I_1$  в аналитическом канале следующим образом:

$$I_1(\nu) = I_0(\nu) \exp \left[ - \sum_i \alpha_i(\nu)L \right], \quad (1)$$

где  $I_0$  – интенсивность лазерного излучения на входе в МК;  $\alpha_i$  – коэффициент поглощения  $i$ -го компонента смеси газов;  $L$  – оптическая длина пути. При проведении измерений интенсивность  $I_0$  заменяется интенсивностью  $I_3$ , регистрируемой в третьем канале. В общем случае базовые линии в разных каналах не совпадают [7], что ограничивает точность измерений. Для корректировки этих различий, а также учета коэффициента пропорциональности между интенсивностями  $I_0$  и  $I_3$  вводится полином третьей степени  $P^{(3)}$ . Тогда выражение (1) приводится к виду

$$\ln I_1(\nu) = \ln I_3(\nu) - \sum_i k_i \alpha_{i0}(\nu)L + P^{(3)}(\nu), \quad (2)$$

где  $\alpha_{i0}$  – коэффициенты поглощения разных компонентов смеси газов при их известной концентрации, синтезированные с использованием базы данных HITRAN. С помощью метода обработки сигнала, описанного выше, рассчитываются регрессионные коэффициенты  $k_i$ , по которым определяются измеряемые концентрации газовых компонентов.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис.3 приведен пример спектра поглощения в области  $\sim 4980 \text{ см}^{-1}$ , зарегистрированного в аналитической кювете при выдохе человека (при атмосферном давлении). Кювета с пробой выдыхаемого воздуха вакуумно-плотно закрывалась, измерения проводились через 20–30 мин после напуска, когда температура выдыхаемого воздуха становилась равной комнатной. В область перестройки частоты излучения лазера помимо линий поглощения молекул  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$  попадают также линии поглощения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2\text{O}$ , спектры которых моделировались с использованием базы данных HITRAN. Экспериментально было установлено, что концентрация молекул  $\text{N}_2\text{O}$  была ниже порога чувствительности и не влияла на результаты регрессии, поэтому в дальнейшем спектр  $\text{N}_2\text{O}$  не использовался.

На рис.4 приведены синтезированные спектры молекул  $^{12}\text{CO}_2$ ,  $^{13}\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при давлении 1 атм и температуре  $T = 296 \text{ К}$ . Контуры спектральных линий – фойгтовские. Линейная регрессия измеренных спектров осуществлялась с помощью модифицированной подпрограммы General LS Linear Fit, входящей в стандартную программу LabView. Рассчитанные коэффициенты регрессии позволяли определить отношение концентраций изотопов. Концентрация водяных паров в воздухе в разных экспериментах составляла 1%–1.5% от полной концентрации молекул. Отношения концентраций молекул  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$  при измерениях в атмосферном и выдыхаемом воздухе были равны 89.6 и 91.8 соответственно.

Точность определения отношения концентраций изотопов контролировалась с помощью дисперсии Аллана [7]. На рис.5 приведена зависимость от времени измерения  $\tau$  квадрата дисперсии Аллана для отношения концентраций  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$ . При времени усреднения сигнала  $\sim 6$  мин характерное для низкочастотных нестабильностей (дрейфа параметров) установившееся возрастание зависимости Аллана отсутствует. Зависимость практически совпадает с прямой линией, описывающей усреднение нормального шума. Это позволяет оценить погрешность измерений при усреднении в течение 6 мин как 0.04%.

Предложенная методика позволяет проводить измерения и с использованием неразрешенных сложных спектров, т. к. не требует решения обратной задачи по определению вклада отдельных спектральных линий в сум-

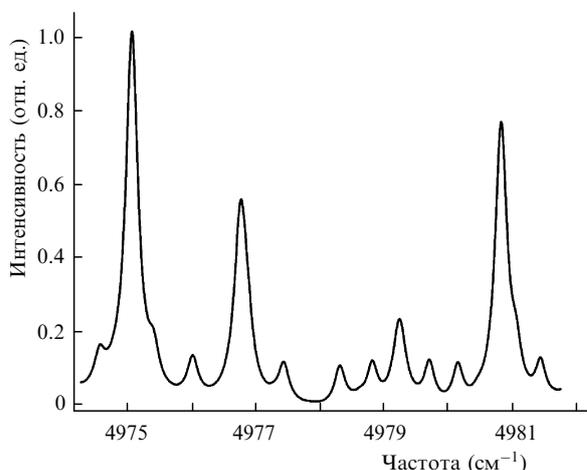


Рис.3. Пример зарегистрированного спектра поглощения выдыхаемого человеком воздуха.

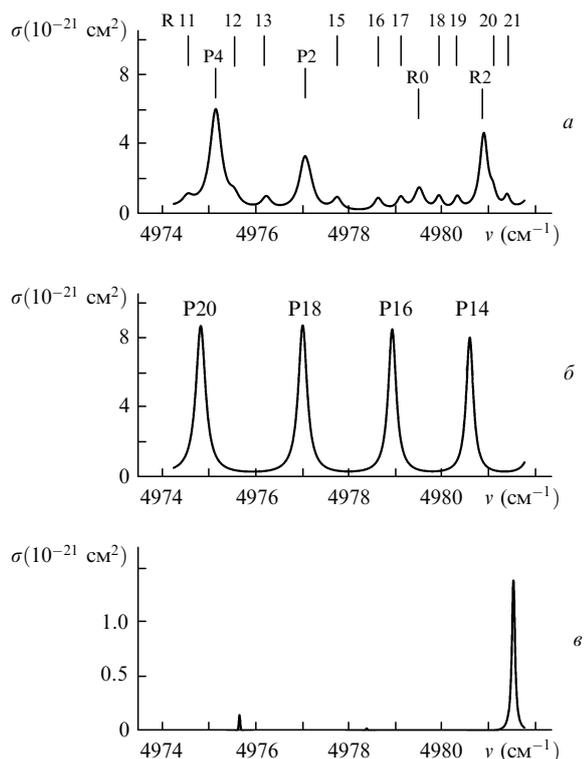


Рис.4. Спектры поглощения молекул  $^{12}\text{CO}_2$  (а),  $^{13}\text{CO}_2$  (б) и  $\text{H}_2\text{O}$  (в), синтезированные с использованием базы данных HITRAN, с учетом уширения линий при атмосферном давлении.

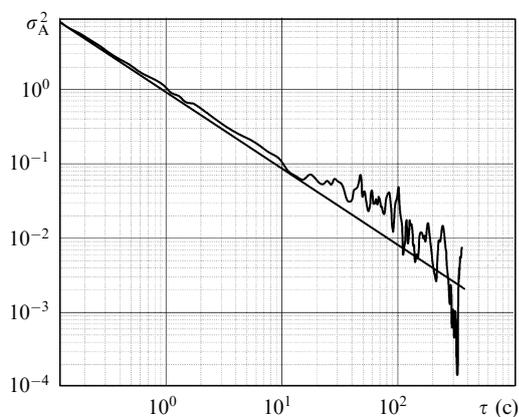


Рис.5. Квадрат дисперсии Алана  $\sigma_A^2$  для отношения концентраций изотопов углерода в выдыхаемом воздухе. Прямая линия – экстраполяция поведения нормального шума.

марный спектр. В данном случае измерения проводились в МК при атмосферном давлении. Интенсивности линий  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$  в выбранной области спектра различались примерно в 90 раз. Дальнейшее улучшение точности возможно. Так, при выборе спектрального диапазона со сравнимыми интенсивностями спектральных линий разных изотопов точность может быть увеличена за счет лучшего отношения сигнал/шум. Это достигается при использовании переходов с сильно различающимися вращательными квантовыми числами. С другой стороны, применение этих переходов обуславливает более сильное влияние флуктуаций температуры на погрешность измерений. В нашем случае погрешность определения температуры 0.5 К приводит к погрешности измерения отно-

шения концентраций изотопов 0.3 %. Чувствительность к изменению температуры примерно в три раза меньше, чем при использовании линий со сравнимыми интенсивностями [2]. Применяемая нами методика позволяет также корректировать изменение температуры, т. к. расчеты спектров проводятся в каждом цикле измерений. По нашим оценкам, флуктуации температуры за время  $\sim 6$  мин приводят к погрешности измерений, не превышающей 0.01 %.

Расчет спектров выполнялся с использованием фойгтовских и лоренцевских контуров линий. Применение лоренцевской формы линии приводит к систематической ошибке в значении абсолютного отношения концентраций изотопов. Однако относительная погрешность в обоих случаях оставалась одинаковой. Таким образом, в случае, когда важно относительное изменение отношения концентраций  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$ , можно использовать лоренцевскую форму спектральных линий, что позволяет уменьшать время расчета спектра и проводить измерения с большей частотой повторения лазерных импульсов.

#### 4. Заключение

Применение техники многоканальной диодной лазерной спектроскопии в сочетании с методом многомерной линейной регрессии обработки спектров поглощения газовых компонентов дает возможность проводить высокоточные измерения в условиях переналаживания спектральных линий с сильно различающимися интенсивностями. Подавление в регистрируемом сигнале шума, связанного с флуктуациями интенсивности лазерного излучения, за счет использования дополнительного канала для измерения базовой линии и частотная привязка ко всему массиву линий поглощения в области перестройки частоты лазера обеспечивают хорошую точность измерений. При измерениях отношения концентраций  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$  в выдыхаемом человеком воздухе по поглощению на слабых линиях в области  $\sim 2$  мкм при атмосферном давлении погрешность составляла 0.04 % при концентрации углекислого газа, варьируемой в различных экспериментах от 2.5 % до 3.5 %.

Работа проводилась при поддержке грантов РФФИ № 09-02-90466-Укр-ф-а, 08-02-12164-офи\_а и 08-02-00145-а, а также программы фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения».

1. Erdelyi M., Richter D., Tittel F.K. *Appl. Phys. B*, **75**, 289 (2002).
2. Степанов Е.В. *Труды ИОФАН*, **61**, 211 (2005).
3. Nelson D.D., McManus J.B., Herndon S.C., Zahniser M.S., Tuzson B., Emmenegger L. *Abstr. 6th Int. Conf. on Tunable Diode Laser Spectroscopy* (Reims, France, 2007, p. 147).
4. Kasyutich V.L., Martin P.A., Holdsworth R.J. *Appl. Phys. B*, **85**, 413 (2006).
5. Castrillo A., Casa G., Kerstel E., Gianfrani L. *Appl. Phys. B*, **81**, 863 (2005).
6. Степанов Е.В. *Труды ИОФАН*, **61**, 107 (2005).
7. Андреев С.Н., Николаев И.В., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. *Квантовая электроника*, **37** (4), 399 (2007).
8. Зотов А.М., Короленко П.В., Макаров В.Г., Таначев И.А., Цхай С.Н. *Препринт физического факультета МГУ № 1* (М., 2006).
9. <http://www.cfa.harvard.edu/hitrان>.