

Диодный лазерный спектрометр с внешним резонатором для измерений отношения концентраций $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ по поглощению в области 1.6 мкм

А.А.Зайцев, И.В.Николаев, В.Н.Очкин, С.Н.Цхай

Описан метод определения углеродного изотопического отношения по спектрам поглощения CO_2 в оптическом резонаторе, где находится атмосферный воздух с естественным содержанием углекислоты $\sim 0.03\%$. Измерения проведены при атмосферном давлении в условиях перекрытия линий поглощения. Точность измерений составила 0.3% .

Ключевые слова: отношение концентраций изотопов, диодный лазер, резонатор, абсорбционная спектроскопия.

1. Введение

Диагностика объектов с применением изотопических меток широко используется в экологии, технике, медицине и др. Важное место занимают методы анализа по изотопам углерода, связанного в молекулы двуокиси углерода в газовой фазе, при этом измеряемой величиной является изотопическое отношение $\delta^{13}\text{C} = (\gamma/0.011237 - 1) \times 1000\%$, где $\gamma = [^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2]/[^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2]$ [1]. Чем меньше доля CO_2 в газе, тем выше требования к чувствительности и точности измерений. Для реальных объектов окружающая их атмосфера содержит доли углекислоты, различающиеся на несколько порядков. Например, в вулканических газах находится около 20% углекислоты, в выдохе человека – около 3% , а в стандартной атмосфере – от 0.03% до 0.04% .

В указанных и во многих других примерах величина изотопического отношения $\delta^{13}\text{C}$ содержит важную информацию. По наличию вулканических газов выявляются состав и динамика внутренних сфер Земли, в медицине изотопные тесты выдоха человека позволяют диагностировать около 20 заболеваний, в воздухе помещений и в открытой атмосфере величины $\delta^{13}\text{C}$ указывают на источники загазованности, разделяя, в частности, не только вклады природных и техногенных факторов, но и их географическую принадлежность [1, 2]. Контроль изотопического отношения важен, естественно, и в технологиях разделения изотопов, например в плазменных технологиях [3].

Традиционно эта информация получается с помощью масс-спектрометрии. Помимо собственно изотопического масс-спектрометра высокого разрешения аналитический комплекс обычно включает в себя газовый хроматограф, а также системы отбора и подготовки проб. Роль последней в большинстве случаев сводится к выде-

лению из пробы именно углекислоты, по которой и измеряется $\delta^{13}\text{C}$.

Сложность, дороговизна и малая мобильность таких комплексов мотивировали альтернативные разработки на основе лазерной спектроскопии. Используются главным образом три спектральные ИК области, в которых сечения поглощения σ существенно различаются: $4.3\ \mu\text{m}$ ($\sigma \sim 10^{-19}\ \text{cm}^2$), $2\ \mu\text{m}$ ($\sigma \sim 10^{-22}\ \text{cm}^2$) и $1.6\ \mu\text{m}$ ($\sigma \sim 10^{-24}\ \text{cm}^2$). Работы в наиболее чувствительной к поглощению области $\lambda \approx 4.3\ \mu\text{m}$ ранее требовали привлечения криогенной техники, но в настоящее время получили развитие благодаря появлению квантово-каскадных лазеров. Компромиссной является область $\lambda \approx 2\ \mu\text{m}$, хотя и для нее требуются достаточно уникальные диодные лазеры. При этом весьма привлекательна и область $\lambda \approx 1.6\ \mu\text{m}$, для которой существует хороший выбор коммерчески доступных лазеров и детекторов.

В большинстве работ исследовались газы с высоким содержанием CO_2 . Так, в [4] описан мобильный лазерный спектрометр для измерений $\delta^{13}\text{C}$ в атмосфере с точностью $\Delta\delta^{13}\text{C} = 0.5\%$ вблизи вулканического кратера. Был успешно выполнен цикл исследований и разработок лазерных методов изотопического анализа выдыхаемого человеком воздуха, потребность в которых очень велика [2]. Согласно медицинским стандартам требуемая точность таких измерений, как и в предыдущем случае, $\Delta\delta^{13}\text{C} \leq 0.5\%$. Эта задача в последние годы также была решена в ряде работ, где достигнута точность $\Delta\delta^{13}\text{C} = 0.07\%$ при использовании области $\lambda \approx 2\ \mu\text{m}$ [5], а позже она была даже улучшена (0.06%) [6]. Хотя в выдохе или в моделирующей его смеси [7] общая концентрация CO_2 в несколько раз меньше, чем в вулканических выбросах, она по-прежнему достаточно высока.

В меньшей степени лазерные методы использовались для исследований изотопических отношений в окружающем воздухе. Здесь можно указать на измерения, выполненные в работах [8–10] в области $\lambda \approx 4.3\ \mu\text{m}$ с помощью квантово-каскадных лазеров и генераторов разностных частот.

Общим для всех упомянутых и некоторых других работ по лазерной спектроскопии является то, что проба газа отбирается в оптическую кювету и давление газа понижается до нескольких единиц или десятков торр с тем, чтобы в спектре поглощения выделить отдельные, не

А.А.Зайцев. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9

И.В.Николаев, В.Н.Очкин, С.Н.Цхай. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: tskhai@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 20 марта 2015 г., после доработки – 25 мая 2015 г.

слишком уширенные давлением, линии поглощения во вращательной структуре колебательных полос, относящихся к разным изотопическим модификациям молекул. Это усложняет экспериментальную технику. Исключением является работа [5], в которой развит метод высокоточного изотопического анализа уширенных давлением спектров в реальной атмосфере. Поскольку работа [5] выполнялась для богатого углекислотой выдоха человека, в ней с целью обеспечения заметного поглощения на оптическом пути использовалась достаточно простая многопроходная ячейка.

В настоящей работе ставится задача соединить использование техники, развитой в [5], с оптическим резонатором, обеспечивающим большие оптические пути, для измерений изотопического углеродного отношения $\delta^{13}\text{C}$ в обычной атмосфере при низком содержании углекислоты.

2. Спектрометр

При создании спектрометра мы исходили из опыта работы [5] по измерениям $\delta^{13}\text{C}$ в области спектра вблизи 2 мкм. Эта область соответствовала диапазону перестройки диодного лазера 4977.4–4978.9 см^{-1} и включала в себя линии поглощения изотопов $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ соответственно:

$$\nu = 4978.022037 \text{ см}^{-1}, \alpha_0 = 3.2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$$

и

$$\nu = 4978.607720 \text{ см}^{-1}, \alpha_0 = 2.3 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1},$$

где ν – волновое число (для центра линий без учета сдвига давлением); α_0 – коэффициент поглощения в центре про-

филя Фойгта линии при атмосферном давлении. Для обеспечения достаточного поглощения использовалась многопроходная ячейка Эрио с оптической длиной ~ 24 м. Были отмечены следующие трудности и ограничения:

1) поглощение на линиях изотопов различается более чем на два порядка;

2) в область указанных линий переходов CO_2 попадает слабая линия поглощения воды, что требует ее учета при моделировании;

3) расчеты с использованием данных работы [5] (диаметр зеркал 30 мм, отверстие связи диаметром 3 мм на расстоянии 12 мм от центра, диаметр лазерного гауссова пучка 1.2 мм) показывают, что отклонение оси пучка от оси отверстия более чем на 20 мкм приводит к потерям интенсивности выходного излучения более чем в 2×10^4 раз. Такие случайные колебания весьма возможны из-за механической нестабильности оптики и являются одним из основных для данной схемы источником флуктуаций интенсивности прошедшего через кювету излучения, что ограничивает точность измерений $\delta^{13}\text{C}$.

При создании нового спектрометра мы старались минимизировать влияние этих факторов или, по возможности, исключить их.

На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки. Исходя из результатов анализа базы данных по спектрам молекул [11] для измерений поглощения выбрана область спектра вблизи $\lambda = 1605$ нм, в которой присутствуют линии поглощения изотопов $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ соответственно:

$$2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3 (\text{R0}), \nu = 6228.689985 \text{ см}^{-1}, \alpha_0 = 4.5 \times 10^{-8} \text{ см}^{-1}$$

и

$$\nu_1 + 4\nu_2 + \nu_3 (\text{P16}), \nu = 6228.433041 \text{ см}^{-1}, \alpha_0 = 6.2 \times 10^{-9} \text{ см}^{-1}.$$

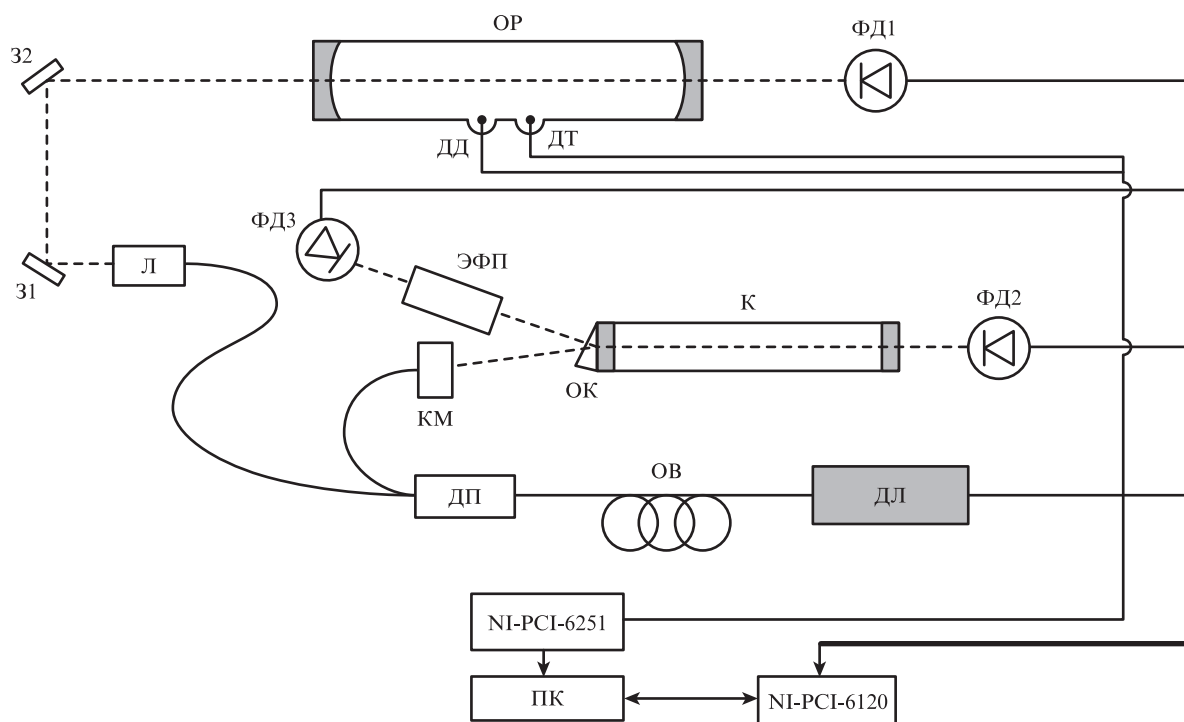


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

ДЛ – диодный лазер с блоком управления; ОВ – одномодовое оптическое волокно; ДП – делитель пучка; Л – линза; КМ – коллиматор; 31, 32 – зеркала; ОР – оптический резонатор с воздухом; ОК – оптический клин; К – кювета с CO_2 ; ЭФП – эталон Фабри-Перо; ДТ и ДД – датчики температуры и давления; ФД1, ФД2, ФД3 – фотодетекторы; NI-PCI-6120 и NI-PCI-6251 – многоканальные платы ввода-вывода сигналов; ПК – компьютер.

В этой области отсутствуют линии иных молекул, а различие коэффициентов поглощения для разных изотопов не превышает одного порядка. Определенная трудность использования данной области связана с малыми значениями коэффициентов поглощения по сравнению с таковыми в области $\lambda \approx 2$ мкм, и это следовало компенсировать, в том числе путем увеличения оптического пути.

Использовался диодный лазер с волоконным выводом (FITEL) и выходной мощностью излучения 40 мВт, перестраиваемого по длине волны током инжекции в диапазоне 6227.9–6229.5 см⁻¹, и шириной линии менее 10 МГц. Перестройка частоты осуществлялась изменением тока инжекции в режиме трапецевидных импульсов с длительностью 10 мс и частотой повторения 100 Гц. Лазерный пучок в волоконном тракте разделялся на две части. Одна часть направлялась в аналитический канал, где исследуемый воздух находился в оптическом резонаторе ОР длиной $l = 45$ см с зеркалами, имеющими коэффициенты отражения 0.9999 и радиусы кривизны 1 м. Оптический путь в таком резонаторе можно оценить как $\sim l/(1-r) \sim 5$ км. Световой пучок вводился в резонатор вдоль его оси с помощью согласующих линзы Л и зеркал З1, З2. Использование волоконного тракта минимизировало возможные возмущения светового пучка на открытом участке пространства до резонатора.

Пропускание τ резонатора Фабри–Перо ОР в отсутствие в нем поглощающей среды определяется в максимуме [12, 13] выражением $\tau = t^2/(1-r)^2$, где t и r – коэффициенты пропускания и отражения зеркал по мощности. По данным изготовителя (LAYERTEC) использованных зеркал $t \sim 10^{-5}$, т.е. $\tau \sim 10^{-2}$. Это гораздо меньше, чем для ячейки Эрио (~ 0.7). Ослабление света резонатором вне линии поглощения компенсируется отчасти значительно большей, чем при анализе выдоха [5], мощностью лазера и более чувствительным детектированием. Излучение, прошедшее через резонатор, регистрировалось InGaAs-приемником ФД1 (Hamamatsu G8370-01) со специально изготовленным трансимпедансным усилителем с усилением $\sim 5 \times 10^7$ и относительно узкой полосой ~ 50 кГц.

Другая часть излучения после волоконного делителя ДП вновь расщеплялась оптическим клином ОК и направлялась в каналы частотной калибровки. В одном из каналов размещалась кювета К с чистым СО₂ при пониженном давлении (~ 100 Тор). Положение узкой линии поглощения основного изотопа использовалось для абсолютной привязки частоты [5]. Излучение, отраженное от клина ОК, попадало в другой канал, где размещался эталон Фабри–Перо из кварца с базой 10 см, и использовалось для восстановления относительной частотной шкалы в диапазоне перестройки частоты лазера. Излучение в обоих каналах регистрировалось стандартными InGaAs-приемниками (PDA10CS, ThorLabs) – ФД2 (полоса 775 кГц, усиление 10⁴) и ФД3 (полоса 8.5 МГц, усиление 10³).

В работе [5] показано, что обеспечение высокой точности измерений изотопического отношения требует автоматизированного учета изменений температуры и давления газа в аналитической ячейке в процессе обработки световых сигналов. С этой целью в нашем случае обеспечен их контроль датчиками давления и температуры в абсолютной шкале с погрешностью 10⁻² мбар и 10⁻² К соответственно.

Еще более критичным оказывается поддержание температуры охлаждения лазера, которое обеспечивалось

элементом Пельтье с погрешностью до 10⁻⁴ К. В дополнение к этому проводилась оптическая стабилизация температуры до 10⁻⁵ К. Такой уровень стабильности сохраняется в течение ~ 1 с, что соответствует ~ 100 циклам перестройки частоты лазера. Подробнее об оптической стабилизации можно узнать в работе [5].

Аналоговые сигналы с фотодетекторов и блока управлением лазером передавались на четырехканальную плату ввода-вывода NI-PCI-6120 (800 кГц, 16 бит, National Instruments), а с датчиков температуры и давления – на многоканальную плату NI-PCI-6251 (600 кГц, 16 бит, National Instruments). Выходные цифровые сигналы с этих плат совместно обрабатывались компьютером.

3. Методика измерений и их результаты

Предлагаемый подход, как и в работе [5], основан на том, что спектры поглощения СО₂ детально изучены и могут быть рассчитаны с высокой точностью и надежностью. В настоящее время необходимые сведения имеются в нескольких базах данных, в том числе в базе HITRAN [11]. Для реализации этого подхода предлагается сравнивать между собой не интенсивности прошедшего через поглощающую среду света в отдельных спектральных участках, как это традиционно делается в спектроскопии, а весь спектр измеренных интенсивностей в целом с таким же спектром, синтезированным на основе спектроскопических данных. Технически это можно выполнить, например, пользуясь математическим методом, известным как многомерная линейная регрессия [5, 14]. В этом случае применительно к описанной схеме спектрометра и решаемой задаче сопоставление спектров проводится по следующей формуле:

$$\frac{\Delta I_a(\nu)}{I_a(\nu)} = \sum_i k_i \alpha_i(\nu) + P^{(n)}(\nu). \quad (1)$$

Здесь $I_a(\nu)$ – интенсивность света, прошедшего через аналитический канал в отсутствие поглощающей среды (базовая линия); ΔI_a – изменение интенсивности из-за поглощения в среде; k_i – коэффициенты линейной регрессии; $\alpha_i(\nu)$ – смоделированные спектры поглощения молекул ¹²СО₂ и ¹³СО₂; $P^{(n)}(\nu)$ – полином степени n , вводимый для учета базовой линии. Регрессионный анализ измеряемого спектра показал, что с хорошей точностью можно использовать корректирующий полином $P^{(n)}(\nu)$ при $n = 1$. Форма контуров смоделированных линий в спектре считалась фойгтовской, учитывался сдвиг линий давлением.

Подробности применения этого метода в диодной лазерной спектроскопии на протяженных трассах и в многопроходных нерезонансных кюветах описаны в работах [5, 14]. В нашем случае возникает особенность, связанная со структурой мод в резонаторе как аналитическом устройстве. Ее наличие делает спектр $I_a(\nu)$ дискретным, что усложняет работу с выражением (1). Проблема решалась следующим образом. Излучение лазера подвергалось небольшой амплитудной модуляции (модуляции тока инжекции с глубиной ~ 0.01), частота которой (400 кГц) превышала ширину полосы регистрации детектора ФД1 с усилителем (50 кГц). При такой глубине амплитудной модуляции глубина частотной модуляции излучения примерно соответствовала ширине области свободной дисперсии резонатора (~ 300 МГц).

Данный прием не сказывается на добротности резонатора и эффективной длине оптического пути, но подавляет структуру мод в спектре при детектировании. Однако спектральное разрешение уменьшается, поскольку спектр поглощения сглаживается аппаратной функцией, ширина которой определяется глубиной частотной модуляции. Это может привести к систематической ошибке в измерениях. Для исключения ее в исходной формуле регрессии (1) следует заменить синтезированный спектр $\alpha_i(\nu)$ на спектр

$$\alpha_i^*(\nu) = \int_{\nu - \Delta\nu/2}^{\nu + \Delta\nu/2} \alpha_i(\nu') P(\nu - \nu') d\nu', \quad (2)$$

где $\Delta\nu$ – ширина аппаратной функции; $P(\nu)$ – прямоугольная аппаратная функция.

На рис.2 представлено поведение интенсивности света, прошедшего через резонатор ОР и зарегистрированного детектором ФД1, при усреднении за 2 с по 200 циклам сканирования частоты лазера. Общий наклон зависимости отражает поведение базовой линии, на фоне которой видна структура спектра поглощения вещества. Проводя процедуру регрессии по формуле (1), можно установить вид соответствующего эксперименту модельного спектра при давлении и температуре, определяемыми соответствующими сенсорами ДД и ДТ (762 Тор, 20.4°C). Этот спектр показан на рис.2 кривой 2.

Тот же спектр после регрессии и вычитания базовой линии представлен на рис.3, он соответствует $\delta^{13}\text{C} = -9.0\text{‰}$. На вставке приведен увеличенный фрагмент, на котором штриховой кривой показан участок спектра после регрессии без учета влияния дополнительной частотной модуляции по формуле (2) в симулированном спектре. Видно, что оно в наших условиях весьма невелико.

Проведенные ранее масс-спектрометрические исследования показали, что за период с 1950-х до 2000-х гг. углеродное отношение $\delta^{13}\text{C}$ сместилось от -7‰ до -8.5‰ [1] из-за изменений свойств естественных, антропогенных и техногенных источников углерода. Это подтверждается нашими измерениями. Несколько большее по абсолютной величине отношение в наших измерениях, скорее всего, связано с периодическим присутствием в лаборатории людей, выделяющих CO_2 с типично большим отношением $\delta^{13}\text{CO}_2$ (примерно -27‰ [2]).

Погрешности наших измерений, связанные со случайными факторами, контролировались с помощью дис-

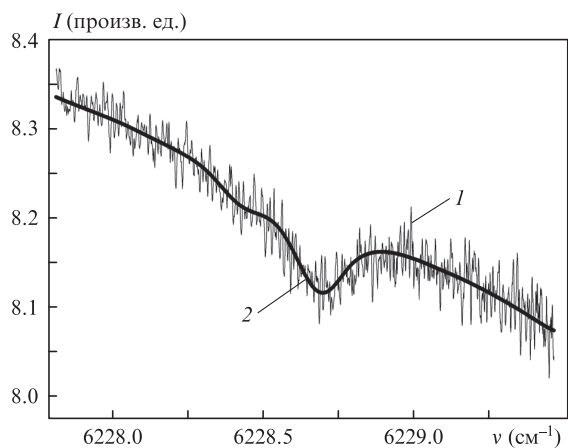


Рис.2. Экспериментальный спектр (1), записанный в аналитическом канале, и симулированный спектр (2).

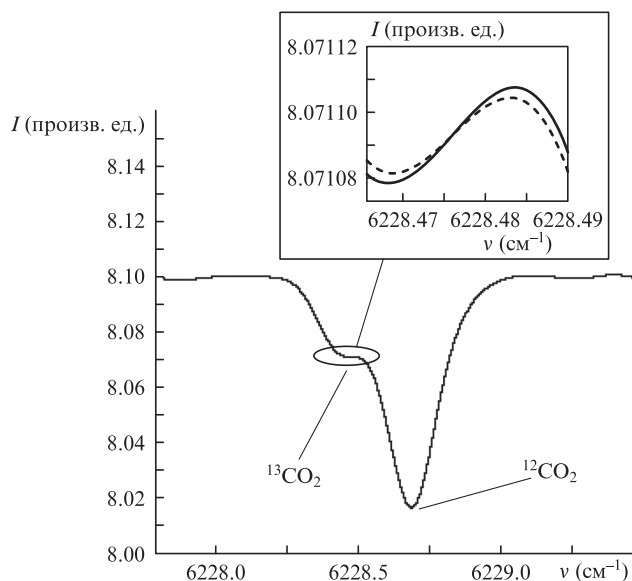


Рис.3. Спектр поглощения CO_2 , полученный в результате регрессии спектра на рис.2 и вычитания базовой линии. Штриховая кривая на вставке соответствует восстановленному спектру без учета влияния дополнительной частотной модуляции.

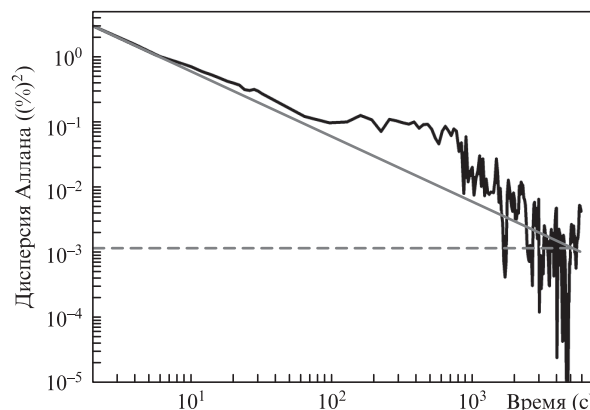


Рис.4. Дисперсия Аллана для изотопического отношения $\delta^{13}\text{C}$.

персии Аллана. На рис.4 представлена дисперсия Аллана для изотопического отношения $\delta^{13}\text{C}$. Видно, что точность определения $\delta^{13}\text{C}$ (корень квадратный из дисперсии) составляет 0.3‰ при усреднении в течение ~ 3000 с. Дополнительно точность измерений $\delta^{13}\text{C}$ проверялась в серии последовательных экспериментов, в которых среднеквадратичное отклонение измеряемой величины также имело значение 0.3‰ . Отклонения кривой дисперсии Аллана от прямой линии, описывающей поведение нормального шума в области с центром ~ 100 с, являются ее особенностью и, по нашему предположению, могут быть связаны с наличием регулярных флуктуаций параметров оптической системы с частотами выше дрейфовых. Таким образом, изотопическое отношение в помещении лаборатории оказывается равным $-9.0\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$. Отметим, что данные [11] по сечению поглощения линии $^{13}\text{CO}_2$, используемой нами для измерений, приводятся с погрешностью более 20% . Это может приводить к соответствующим погрешностям при измерении абсолютного значения $\delta^{13}\text{C}$. В то же время полученная точность измерений 0.3‰ остается неизменной в предложенной методике.

4. Заключение

Предложен метод определения углеродного изотопического отношения в атмосферном воздухе. Он основан на применении метода регрессии при измерениях поглощения излучения перестраиваемого диодного лазера молекулами CO_2 во внешнем высокочастотном резонаторе, заполненном атмосферным воздухом. Предложена техника регрессионного сравнения спектров поглощения при регистрации проходящего излучения только на собственных частотах резонатора. Для реализации метода использовался трехлучевой спектрометр, обеспечивающий точность измерения отношения изотопов $\Delta\delta^{13}\text{C} = 0.3\%$. Этот результат сопоставим с результатами предшествующих лазерных измерений, но получен в условиях, когда общее содержание CO_2 в газе на два-три порядка меньше и соответствует его доле в стандартной атмосфере Земли.

Исследование было выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 14-12-00784).

1. Mook W.G. (Ed.) *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications, Vol. II: Atmospheric Water, International Hydrological Programme IHP-V* (Paris, UNESCO, 2001).
2. Степанов Е.В. *Диодная лазерная спектроскопия и анализ молекулярных биомаркеров* (М.: Физматлит, 2009).
3. Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Tskhai S.N., Czarnetzki U., Shulz-von der Gathen V., Doebele H.F. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26**, 1502 (1998).
4. Castrillo A., Casa G., van Burgel M., Tedesco D., Gianfrani L. *Opt. Express*, **12**, 6515 (2004).
5. Andreev S.N., Mironchuk E.S., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. *Appl. Phys. B*, **104**, 73 (2011).
6. Mingguo S., Hongliang M., Zhensong C., Kun L., Guishi W., Lei W., Qiang L., Xiaoming G. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **9268**, 92681O (2014).
7. Kasyutich V.L., Martin P.A., Holdsworth R.J. *Appl. Phys. B*, **85**, 413 (2006).
8. Tuzson B., Zeeman M.J., Zahniser M.S., Emmenegger L. *Infrared Phys. Technol.*, **51**, 198 (2008).
9. Richter D., Wert B.P., Fried A., Weibring P., Walega J.G., White J.W.C., Vaughn V.H., Tittel F.K. *Opt. Lett.*, **34**, 172 (2009).
10. Tanaka K., Tonokura K. *Appl. Phys. B*, **105**, 463 (2011).
11. Rothman L.S. et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **110**, 533 (2009).
12. Очкин В.Н. *Спектроскопия низкотемпературной плазмы* (М.: Физматлит, 2010).
13. Лебедева В.В. *Экспериментальная оптика* (М.: Изд-во МГУ, 1994).
14. Андреев С.Н., Николаев И.В., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. *Квантовая электроника*, **37**, 399 (2007).