

ИЗМЕРЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ МЕТОДОМ ДИОДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е. С. Мирончук

Предложен метод определения относительного содержания изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ по колебательно-вращательному спектру поглощения молекул CO_2 в диапазоне вблизи 2 мкм. Использование всей области перестройки диодного лазера ($\sim 7 \text{ см}^{-1}$) и многомерной линейной регрессии для аппроксимации спектра позволяют проводить измерения при атмосферном давлении. Дополнительная стабилизация частоты лазера осуществляется посредством вариации тока инжекции. Предельная чувствительность установки, определяемая по графику квадрата дисперсии Алана, составляет 0.03% за 2 мин накопления сигнала. Система не содержит элементов, охлаждаемых жидким азотом, и может быть использована в медицинской диагностике.

Ключевые слова: диодная лазерная спектроскопия, изотопы, линейная регрессия, график Алана.

Одной из важных областей применения изотопического анализа газообразного CO_2 является диагностика гастроэнтерологических заболеваний по относительному содержанию $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ в выдохе человека. Для использования в медицинских целях измерительный прибор должен, помимо компактности и простоты в использовании, обладать селективностью по отношению к другим компонентам воздуха и чувствительностью к относительному изменению изотопного состава на уровне 0.05%.

В данной работе используется трёхканальная схема на основе перестраиваемого диодного лазера (ПДЛ), генерирующего в области 2 мкм, подробно описанная в [1]. Кроме аналитического канала, детектирующего поглощение в исследуемом газе, использовались: базовый канал для учета вариаций интенсивности лазерного излучения, а также опорный канал, регистрирующий спектр поглощения чистого CO_2 ($p \sim 70$ Торр) для

E-mail: myolena@yandex.ru

точного определения положения узких пиков поглощения. Все элементы не требуют криогенного охлаждения, а измерения проводятся при атмосферном давлении, что исключает возможность изменения изотопического состава при разрежении газа.

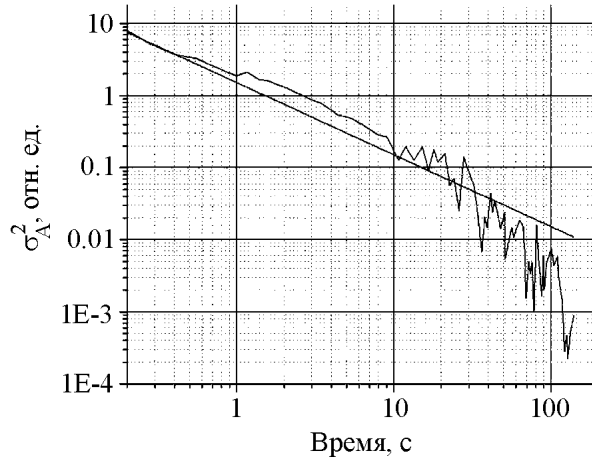


Рис. 1: График квадрата дисперсии Алана для $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ в смеси CO_2 с атмосферным воздухом.

Ключевым отличием от других работ на данную тематику является использование многомерной линейной регрессии, позволяющей работать с переналоженными спектрами и сильно различающимися интенсивностями линий поглощения изотопов (в 70 раз на избранном спектральном участке). Экспериментальный сигнал аппроксимируется суммой спектров поглощения молекулярных компонент, смоделированных для условий эксперимента при помощи базы данных HITRAN, и полинома третьей степени, $P^{(3)}(\nu)$, учитывающего различие формы базовой линии в аналитическом ($I_0(\nu)$) и базовом ($I_3(\nu)$) каналах. После этого закон Бугера–Ламберта–Бера приобретает вид:

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

Здесь $\alpha_{i0}(\nu) = n_{i0} \sigma_i(\nu)$ — коэффициент поглощения i -ой газовой компоненты при заданных концентрациях n_{i0} , $\sigma_i(\nu)$ — сечение поглощения, L — длина оптического пути в кювете с газом-поглотителем. Коэффициенты регрессии $k_i(\nu)$ определяют концентрации газовых компонент.

При измерениях с высокой чувствительностью становится существенным дрейф частотного диапазона генерации ПДЛ со временем. Для его учета была введена обратная связь в схему контроля тока инжекции: при изменении средней частоты излучения лазера за серию из 2–15 последовательных импульсов по сравнению с предыдущей серией

к току инъекции добавлялся соответствующий постоянный сдвиг в следующей серии импульсов.

Эксперимент проводился в смеси 3.5% CO₂ (характерная концентрация для выдыхаемого человеком воздуха) с атмосферным воздухом для определения предельных параметров системы. Оптимальное время усреднения и соответствующая погрешность находились по графику квадрата дисперсии Алана (рис. 1). В выдохе она составила 0.04% за 6 мин усреднения, в приготовленной смеси – 0.03% за 2 мин. Абсолютное значение отношения ¹²CO₂/¹³CO₂ в разных экспериментах находилось в пределах 88–92, что согласуется с известными стандартами.

Таким образом, предложен высокочувствительный метод определения отношения концентраций ¹³CO₂/¹²CO₂, который может быть положен в основу прибора для медицинской диагностики гастроэнтерологических заболеваний по выдыхаемому воздуху.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Е. С. Мирончук, И. В. Николаев, В. Н. Очкин и др., Квантовая электроника **39**(4), 388 (2009).

По материалам 3 Всероссийской молодежной школы-семинара “Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики”, Москва, ФИАН, октябрь 2009 г.

Поступила в редакцию 21 мая 2010 г.