

Ю.П. Заспа, С.В. Киреев, Е.Д. Проценко

ВЛИЯНИЕ БУФЕРНЫХ ГАЗОВ НА ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ ИЗОТОПОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДА

Исследована флуоресценция изотопов молекулярного йода, возбуждаемая He—Ne—лазером в присутствии атмосферного воздуха и ряда других газов. Полученные значения параметров столкновительного тушения флуоресценции и столкновительного уширения линии поглощения йода могут быть использованы для контроля примесей молекулярного йода в газах.

В связи с бурным развитием атомной энергетики актуальной проблемой является создание систем непрерывного контроля примесей изотопов молекулярного йода в газах. Особую значимость приобретает эта проблема для детектирования долгоживущего (период полураспада ~ 16 млн. лет) радионуклида ^{129}J , который наряду с тремя другими глобальными нуклидами ^3H , ^{14}C и ^{85}Kr вносит заметный вклад в радиационное загрязнение атмосферы [1]. Следует отметить, что обычно при переработке облученного топлива в выбросах радиохимических заводов на конечной стадии ядерно-топливного цикла изотоп ^{129}J находится в смеси различных буферных газов вместе с ^{127}J . При этом образуются молекулы $^{129}\text{J}_2$, $^{129}\text{J}^{127}\text{J}$, $^{127}\text{J}_2$. Поэтому системы контроля должны обеспечивать определение концентрации изотопов йода, находящихся в этих молекулярных соединениях. Известны различные способы измерения ^{129}J — β —, γ — и рентгеновская спектрометрия, активационный анализ, масс-спектрометрия и др. [2]. Существенным недостатком имеющихся в настоящее время систем является невозможность проведения высокочувствительного и одновременно непрерывного контроля изотопов йода в реальном времени. Перспективным с этой точки зрения представляется использование одного из высокочувствительных методов лазерной спектроскопии — флуоресцентного анализа [3—4]. При создании систем контроля на основе этого метода необходимо иметь информацию о влиянии буферных газов на флуоресценцию йода. Ранее исследовалось столкновительное тушение различными буферами флуоресценции $^{127}\text{J}_2$ возбуждаемой излучением лазера на красителе [5], аргонового лазера [6]. В [7] рассмотрено влияние атмосферного воздуха на флуоресценцию $^{127}\text{J}_2$ при использовании He—Ne—лазера.

Настоящая работа посвящена изучению влияния ряда буферных газов на флуоресценцию изотопов молекулярного йода, возбуждаемую излучением He—Ne—лазера (0,63 мкм). Выбор данного типа лазера обусловлен, во-первых, совпадением частоты его излучения с линиями поглощения $^{127}\text{J}_2$, $^{129}\text{J}^{127}\text{J}$, $^{129}\text{J}_2$ и, во-вторых, простотой и надежностью его работы.

Флуоресценция возбуждалась во внешней ячейке, заполненной либо $^{127}\text{J}_2$, либо смесью изотопов: $^{129}\text{J}_2$, $^{129}\text{J}^{127}\text{J}$, $^{127}\text{J}_2$ с относительным содержанием каждого компонента 0,74; 0,24; 0,02. Эта смесь была получена из йодистого калия (с изотопическим составом йода — 86% ^{129}J , 14% ^{127}J) путем его химической реакции с бихроматом калия. Реакция осуществлялась при температуре ~ 500°C. Использовались реагенты класса ОСЧ. Йод перед заполнением ячейки подвергался дополнительной очистке от примесей с помощью нескольких последовательных возгонок при температуре стенок системы 300°C и вымораживаний жидким азотом на них йода в условиях непрерывной вакуумной откачки. Давление насыщенных паров йода регулировалось изменением температуры отростка с йодом. Ячейка соединялась с вакуумным постом, что позволяло наполнять ее различными буферными газами и плавно изменять их давление.

Для возбуждения флуоресценции использовался ^3He — ^{20}Ne —лазер в продольном магнитном поле. Изменение магнитного поля до значений 2,2 кЭ обеспечивало перестройку частоты излучения в интервале ~ 4 ГГц и позволило определить столкновительное уширение линии поглощения йода различными буферами. Флуоресценция регистрировалась с помощью ФЭУ и осциллографа. Для ослабления рассеянного света, поступающего на ФЭУ, внутренняя поверхность ячейки зачернялась, внутри и вне ее устанавливались диафрагмы различных диаметров, а также использовались светофильтры КС—18. При мощности лазера в 0,1 мВт и давлении насыщенных паров йода—127 0,3 мм рт. ст. отношение сигнал—шум составляло $2 \cdot 10^4$ и определялось уровнем рассеянного спонтанного лазерного излучения.

Экспериментальные зависимости сигнала флуоресценции $^{127}\text{J}_2$ от концентрации атмосферного воздуха, He, Ne, Ar, Kr, Xe, CO_2 приведены на рис. 1. Уменьшение сигнала флуоресценции обусловлено неупругими столкновениями йод — буфер и столкновительным уширением линии поглощения йода. Коэффициент ослабления флуоресценции йода буферным газом D можно представить в виде [7]:

$$D(n_{\text{J}_2}, n_{\text{B}}) = \frac{F(0)}{F(n_{\text{B}})} = \frac{\beta(0)}{\beta(n_{\text{B}})} \cdot \left(1 + \frac{\kappa_{\text{B}} \cdot n_{\text{B}}}{1 + \kappa_{\text{J}_2} \cdot n_{\text{J}_2}}\right),$$

где $F(n_B)$, $\beta(n_B)$ и $F(0)$, $\beta(0)$ — сигналы флуоресценции и коэффициенты резонансного поглощения йода при наличии буфера с концентрацией n_B и без него соответственно; κ_B — коэффициент столкновительного тушения буфером флуоресценции йода; n_{J_2} — концентрация йода, κ_{J_2} — коэффициент самотушения флуоресценции J_2 . Зависимости $D(n_B)$ для исследуемых буферных газов приведены на рис. 2. При малых концентрациях буферного газа ($n_B \lesssim 10^{17}$ мол/см³) столкновительная ширина линии поглощения йода значительно меньше доплеровской, поэтому $\beta(n_B) \approx \beta(0)$ и $D(n_B)$ линейно зависит от n_B (см. рис. 2,а). Это позволило определить κ_B и затем по формуле [5]

$$\sigma_B = \kappa_B \cdot (8 \cdot \pi \cdot \kappa \cdot T / \mu)^{-1/2} \cdot \tau^{-1}$$

(где τ — время жизни возбужденного состояния молекулы йода в отсутствие буфера; κ — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура буферного газа; μ — приведенная масса йода и буфера) найти соответствующие значения сечений столкновительного тушения флуоресценции σ_B . При этом в соответствии с [8] $\tau = 0,31$ мкс и [9] — $\kappa_{J_2} = 11,3 \cdot 10^{-17}$ см³/мол.

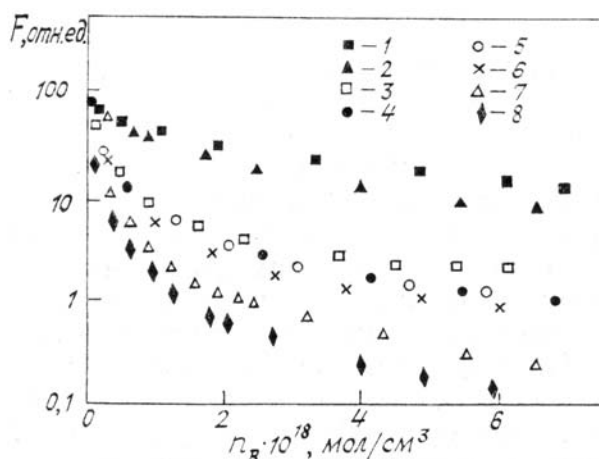


Рис. 1. Зависимость сигнала флуоресценции $^{127}J_2$ от концентрации буферных газов: 1 — He, 2 — Ne, 3 — Ar, 4 — N₂, 5 — атмосферный воздух, 6 — Kr, 7 — Xe, 8 — CO₂. Концентрация $^{127}J_2$ — $1 \cdot 10^{16}$ мол/см³

Из представленных в таблице результатов видно существенное различие сечений столкновительного тушения флуоресценции йода для исследуемых буферных газов (погрешность приведенных значений κ_B и σ_B не превышает 10%). В частности, для He и Xe отличие составляет примерно два порядка. В то же время сечения тушения для атмосферного воздуха и N₂ различаются незначительно. Последнее свидетельствует о том, что азот, преобладавая в составе атмосферного воздуха, определяет и характер тушения флуоресценции йода воздухом. Согласно [5] сечение тушения флуоресценции J_2 буфером должно быть пропорционально поляризуемости молекул буфера α и времени взаимодействия йод—буфер, которое, в свою очередь, пропорционально $\mu^{1/2}$. На рис. 3 представлены экспериментальные данные σ_B и соответствующие им значения $\alpha \cdot \mu^{1/2}$ (приведенные к значению $\alpha \cdot \mu^{1/2}$ для He). Как видно из рисунка, указанная параметрическая зависимость сечения тушения достаточно хорошо согласуется с результатами эксперимента (следует отметить, что использование более сложной параметрической зависимости [10] ведет к худшему согласию расчета и эксперимента). Исключение составляет буфер CO₂, сечение тушения для которого заметно больше расчетного. Это отличие, по-видимому, обусловлено дополнительными каналами тушения флуоресценции йода в случае CO₂—буфера [10].

Коэффициенты и сечения столкновительного тушения флуоресценции $^{127}J_2$ буферными газами

	Атмосферный воздух	He	Ne	Ar	Kr	Xe	N ₂	CO ₂
$\kappa_B \cdot 10^{-17}$ см ³ /мол	2,4	0,28	0,43	2,6	3,7	5,5	2,2	9,0
$\sigma_B, \text{Å}^2$	5,0	0,23	0,76	6,2	12	21	4,5	23

Выше отмечалось, что на сигнал флуоресценции наряду со столкновительным тушением влияет столкновительное уширение буфером линий поглощения йода, которое приводит к нелинейной зависимости $D(n_B)$ (рис. 2,б). Столкновительное уширение можно определить по зависимости сигнала

флуоресценции от частоты излучения лазера при различных давлениях буферных газов. С использованием этой методики были определены коэффициенты столкновительного уширения линии 6—3Р (3З) (переход В—Х) $^{127}\text{J}_2$ для исследуемых буферов. Для He, Ne, Ar, Kr они составили $4,5 \div 6,5$ МГц/мм рт. ст., для Xe, CO_2 , N_2 и атмосферного воздуха — $8 \div 10$ МГц/мм рт. ст.

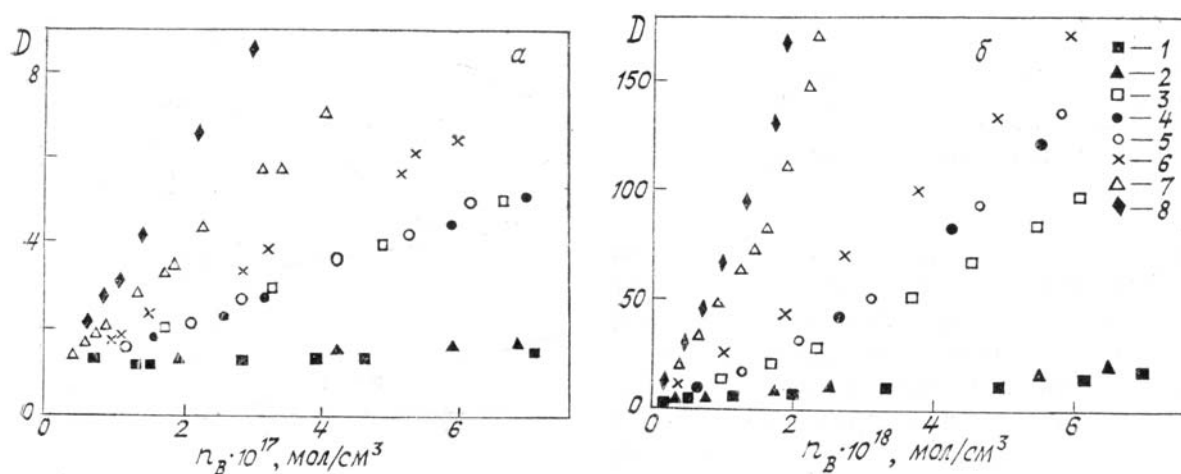


Рис. 2. Зависимости коэффициента ослабления флуоресценции $^{127}\text{J}_2$ от концентрации буферных газов: 1—He, 2—Ne, 3—Ar, 4— N_2 , 5—атмосферный воздух, 6—Kr, 7—Xe, 8— CO_2

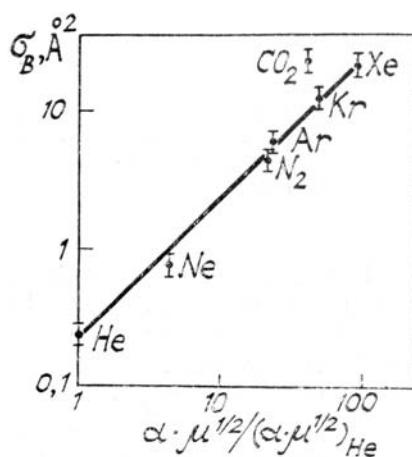


Рис. 3. Сечения столкновительного тушения флуоресценции $^{127}\text{J}_2$ буферными газами в зависимости от параметра $\alpha \cdot \mu^{1/2}$, приведенного к значению $\alpha \cdot \mu^{1/2}$ для He

Поведение сигналов флуоресценции исследуемой смеси изотопов молекулярного йода $^{129}\text{J}_2$, $^{129}\text{J}^{127}\text{J}$, $^{127}\text{J}_2$ при изменении концентрации атмосферного воздуха и He, а также соответствующие им зависимости коэффициента ослабления флуоресценции $D(n_B)$ приведены на рис. 4. Как видно, характер поведения этих зависимостей аналогичен наблюдаемому для $^{127}\text{J}_2$. Для нахождения κ_B необходимо предварительно измерить коэффициент самотушения флуоресценции κ_{J_2} данной смеси. С этой целью была снята экспериментальная зависимость сигнала флуоресценции от давления насыщенных паров йода, и затем по отклонению зависимости $F(n_{\text{J}_2})$ от линейной определено значение $\kappa_{\text{J}_2} = (10 \pm 1) \cdot 10^{-17}$ см³/мол. Коэффициенты столкновительного тушения флуоресценции смеси для атмосферного воздуха и He составили $(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-17}$ мол/см³ и $(0,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-17}$ мол/см³ соответственно. Сравнивая полученные значения κ_B с соответствующими величинами коэффициентов тушения для $^{127}\text{J}_2$, можно заметить, что они достаточно близки между собой. Следовательно, при работе с исследуемой смесью изотопов $^{129}\text{J}_2$, $^{129}\text{J}^{127}\text{J}$, $^{127}\text{J}_2$ можно использовать полученные для $^{127}\text{J}_2$ значения κ_B и для остальных буферных газов (Ne, Ar, Kr, Xe, CO_2 , N_2).

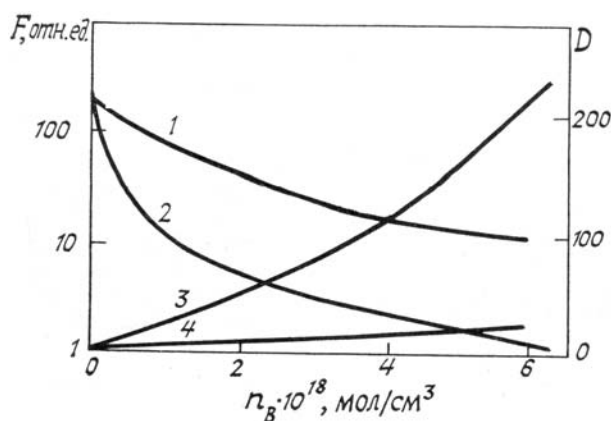


Рис. 4. Зависимости сигнала флуоресценции исследуемой смеси изотопов молекулярного йода и коэффициента ослабления флуоресценции данной смеси от концентрации атмосферного воздуха (кривые 2 и 3) и Ne (1 и 4 соответственно). Концентрация молекулярного йода — $5 \cdot 10^{15}$ мол/см³

В заключение авторы выражают благодарность В.К.Исупову и В.К. Веселову за помощь в приготовлении смеси изотопов молекулярного йода, Ю.А. Вдовину за полезные обсуждения результатов работы.

1. Козлов В. Ф. Справочник по радиационной безопасности. М.: Энергоатомиздат. 1987. 191 с.
2. Недвецкайте Т., Филистович В. //Физика атмосферы. 1985. № 10. С. 105–110.
3. Hohimer J.P., Hargis P.J. //Anal. Chem. 1979. V. 51. № 7. P. 930–932.
4. Заспа Ю.П., Киреев С.В., Проценко Е.Д. //В кн.: III Всес. конференция «Применение лазеров в технологии и системах передачи и обработки информации». (Тезисы докл.). Таллин. 1987. Т. 4. С. 60.
5. Capelle G.A., Broida H.P. //J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 10. P. 4212–4222.
6. Kurzel R.B., Steinfeld J.I. //J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 8. P. 3293–3303.
7. Заспа Ю.П., Киреев С.В., Проценко Е.Д. //Оптика и спектроскопия. 1988 (в печати).
8. Shotton K.C., Charman G.D. //J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 2. P. 1012–1013.
9. Kurzel R.B., Degenkolb E.O., Steinfeld J.I. //J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 4. P. 1784–1785.
10. Selwyn J.E., Steinfeld J.I. //Chem. Phys. Lett. 1969. V. 4. № 4. P. 217–220.

Московский инженерно-физический институт

Поступила в редакцию
9 августа 1988 г.

Yu.P. Zaspа, S.V. Kireev, E.D. Protsenko. **Buffer Gas Effect on Fluorescence in molecular Iodine Isotopes.**

The iodine isotopes fluorescence excited by a Ne–Ne laser, in the presence of air and a number of other gases, has been studied. The resulting data on the collision-induced fluorescence quenching and pressure broadening of the iodine absorption lines can be used to monitor the molecular iodine traces in gases.