

Г.Ю. Григорьев¹, С.Л. Малюгин¹, Ш.Ш. Набиев¹, А.И. Надеждинский²,
Д.Б. Ставровский², Я.Я. Понуровский², А.Л. Устинов¹

Измерение изотопного состава воды с помощью диодной лазерной спектроскопии

¹ *Институт молекулярной физики Российского научного
центра «Курчатовский институт»,*

² *Центр естественно-научных исследований
Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва*

Поступила в редакцию 10.06.2005 г.

Впервые предложен прототип прибора для быстрого экспресс-измерения изотопного состава воды (H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O , HD^{16}O , D_2^{16}O) с помощью диодной лазерной спектроскопии (ДЛС). Работа прибора основана на принципах ДЛС. Использовался диодный лазер (ДЛ) с распределенной обратной связью фирмы «Laser Components», излучающий на длине волны 1,39 мкм. Накачка ДЛ производилась импульсами трапецеидальной формы с параметрами: длительность импульса 0,5–1 мс, частота повторения импульсов 1–2 кГц, диапазон перестройки в моде $\sim 1,5 \text{ см}^{-1}$ ($7183,2\text{--}7185 \text{ см}^{-1}$). Эти параметры позволяли одновременно определять концентрацию пяти изотопов воды.

Регистрация спектров поглощения изотопов воды и их последующая обработка производились в режиме реального времени с использованием платы ввода-вывода NI DAQ и драйверов графического пакета LabVIEW. Время единичного интервала измерения коэффициентов изотопического отношения 3–5 мин. Диапазон измеряемых концентраций изотопов воды составил 0,01–100%.

Получение изотопов кислорода методом вакуумной ректификации воды является весьма важным направлением промышленности по производству стабильных изотопов. Изотоп ^{18}O (кислород-18) нашел широкое применение в медицине, прежде всего для диагностики методом позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ-сканеры), и в исследованиях различных процессов метаболизма в живых организмах — реакции окисления глюкозы, кинетика различных циклов взаимодействия, молочнокислая кинетика, метаболизм воды, витаминов, лекарственных препаратов. В первом случае используется вода с обогащением по кислороду-18 95% и выше, во втором с обогащением 10–15%.

Производство обогащенной кислородом-18 воды методом вакуумной ректификации осуществляется в многоступенчатых каскадах, в каждом из которых установлено определенное количество насадочных колонн. Общее число колонн может составлять несколько десятков в зависимости от требуемой суммарной производительности. В каскаде, установленном в Институте молекулярной физики РНЦ «Курчатовский институт», работает более 20 разделительных насадочных колонн при расчетной производительности 8 кг в год воды с обогащением по ^{18}O 95%. Для правильной работы каскада требуется регулярный изотопный анализ воды в каждой колонне, причем как в продукте, так и в отвале. Эти измерения определяют степень обогащения и степень истощения — основные параметры работы разделительных колонн.

Таким образом, количество контрольных образцов весьма велико, и эта проблема становится весьма серьезной без надежного и оперативного способа измерения изотопного состава воды. Масс-спектрометрические измерения довольно дороги и продолжительны по времени, денситометрия — способ простой и оперативный, но не обеспечивающий достаточной точности. В связи с этим было принято решение разработать прибор и методику оперативного и точного измерения изотопного состава воды (H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O , HD^{16}O , D_2^{16}O) с помощью диодной лазерной спектроскопии с использованием диодных лазеров (ДЛ) ближнего ИК-диапазона.

В связи с тем что в отвале колонн первой ступени необходимо отслеживать истощение по кислороду-18, т.е. измерять концентрации от 0,1 до 0,2%, в обогащенной воде необходимо следить за концентрацией ^{18}O на уровне 1% и выше. Кроме того, необходимо следить за степенью обогащения по дейтерию, поэтому весьма важной задачей является правильный выбор спектрального диапазона.

Для нахождения спектрального диапазона, приемлемого для одновременного измерения с помощью ДЛ концентрации разных изотопов воды, был проведен предварительный анализ литературных данных по ИК-спектрам поглощения воды и ее изотопных модификаций [1–5]. С целью получения дополнительной информации был сделан спектральный анализ проб с известным содержанием изотопов на Фурье-спектрометре IFS-66 фирмы Bruker.

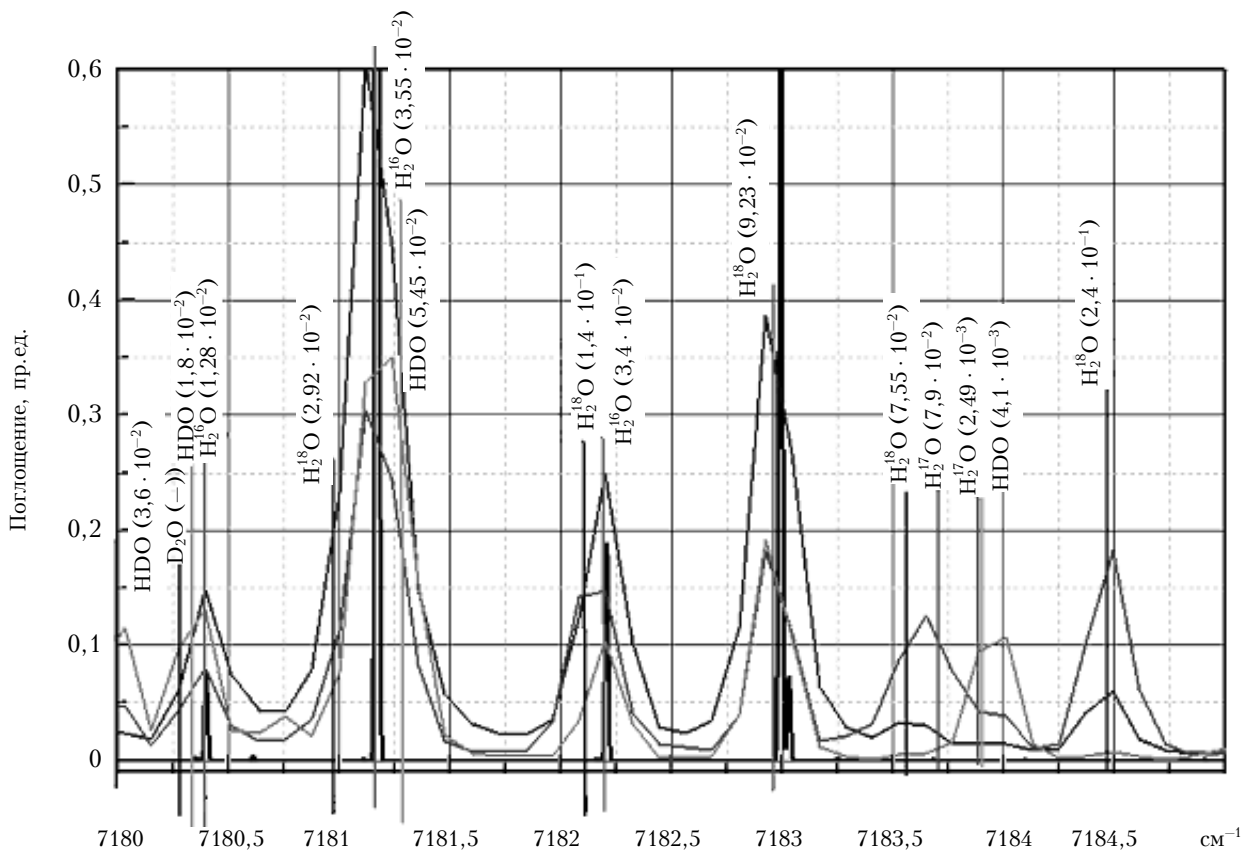


Рис. 1. Спектры поглощения H_2O , полученные на Фурье-спектрометре с разрешением $0,02\text{ см}^{-1}$

На рис. 1 представлены спектры поглощения паров воды с различным содержанием изотопов, записанные на Фурье-спектрометре с разрешением $0,025\text{ см}^{-1}$.

Использовалась многоходовая оптическая кювета с эффективной длиной 4 м. Температура кюветы поддерживалась на уровне $40\text{ }^\circ\text{C}$. Анализ спектра показал, что диапазон частот $7182,5\text{--}7185\text{ см}^{-1}$

является наиболее предпочтительным для одновременной регистрации следующих изотопомеров воды: $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$, $H_2^{18}O$, $HD^{16}O$, $D_2^{16}O$.

Общая схема установки для одновременного измерения с помощью ДЛ концентрации разных изотопомеров воды показана на рис. 2.

Использовался диодный лазер с распределенной обратной связью фирмы «Laser Components» (длина

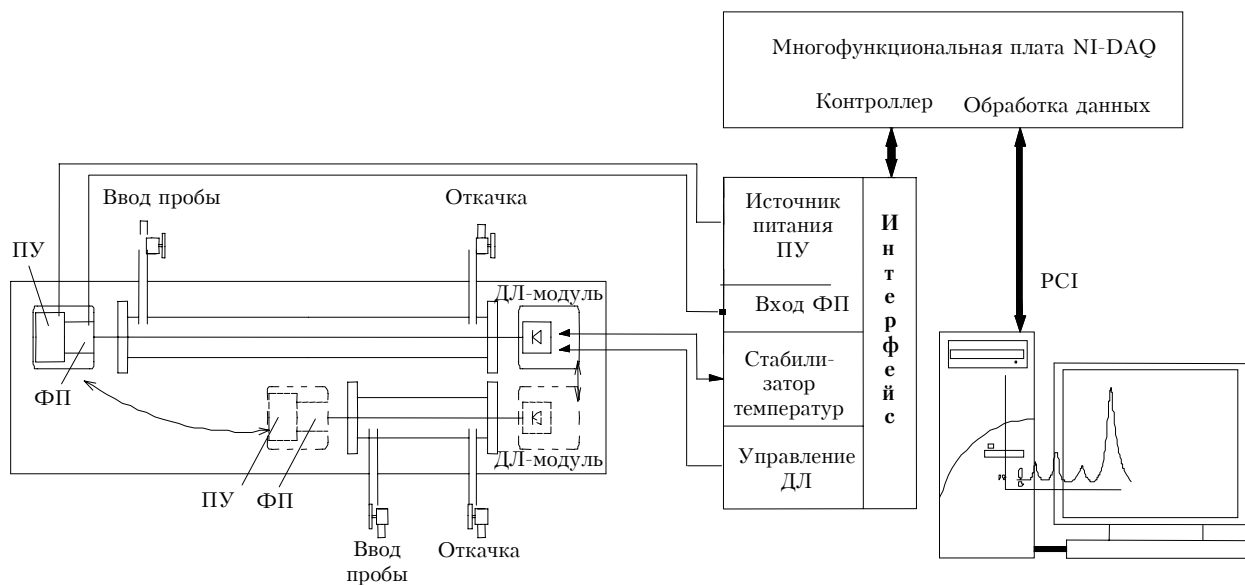


Рис. 2. Блок-схема детектора на основе ДЛ для измерения изотопного состава H_2O

волны генерации ДЛ $\lambda = 1,39$ мкм), снабженный встроенными терморезистором и термоэлементом Пельтье. Для расширения диапазона измеряемых концентраций изотопомеров воды в состав установки включены две оптические кюветы длиной 80 и 10 см. Корпуса кювет изготовлены из нержавеющей стали, окна — из плавленого кварца.

Пробы паров воды с различным изотопным составом при давлении от 3 до 10 торр напускались в зависимости от задачи («обогащение» или «исчерпывание») в короткую или длинную кюветы. Кювета длиной 80 см использовалась для измерения изотопного состава воды при относительно низком содержании изотопа ^{18}O (от 0,05–0,5%), а более короткая кювета — для измерения изотопного состава с более высокой концентрацией ^{18}O (0,5–99,9%). На рис. 3 представлены примеры спектров поглощения паров воды для разных режимов измерения изотопного состава, записанные с помощью ДЛ.

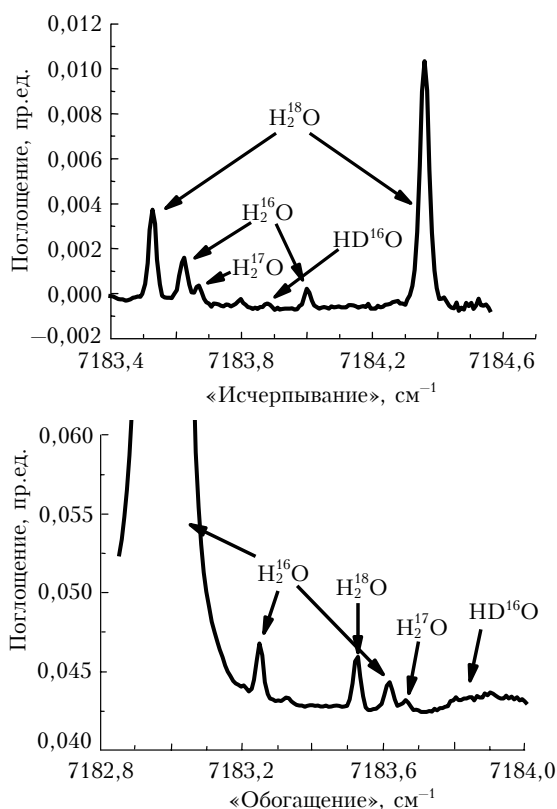


Рис. 3. Спектры поглощения изотопов воды для разных режимов измерения изотопного состава, записанные с помощью ДЛ

Методика определения концентрации ^{18}O при режиме «исчерпывание»

При измерении концентрации ^{18}O в режиме исчерпывания использовались следующие параметры ДЛ: длительность трапециевидного импульса тока накачки $\tau \sim 200$ мкс, частота следования импульсов ~ 5 кГц. Величина тока накачки $I \sim 50$ мА. В режиме излучения ДЛ регистрировалась только одна линия

^{18}O , на частоте $\nu = 7184,456$ см $^{-1}$. Температура кристалла ДЛ при этом поддерживалась на уровне $(20,2 \pm 0,0005)$ °С.

Система термостабилизации, реализованная программно с использованием пропорционально-интегрального регулятора, позволяла осуществить быстрый выход на требуемую температуру и ее долговременное удержание с точностью $5 \cdot 10^{-4}$ град.

Программа управления позволяет изменять оператору параметры величины тока накачки.

Для достижения максимальной чувствительности использовался модуляционный режим генерации ДЛ. Он осуществлялся с частотой оцифровки платы NI DAQ 200 кГц и представлял собой разбиение массива точек импульса накачки на две составляющие (четную и нечетную). При этом глубина модуляции импульса выбиралась таким образом, чтобы обеспечить частотный сдвиг в моде ДЛ, равный полуширине линии поглощения H_2^{18}O ($W \sim 0,007$ см $^{-1}$). Далее производится вычисление натурального логарифма отношения четной и нечетной составляющих сигнала. Результатом этой процедуры является следующая разность коэффициентов поглощения:

$$K(\nu, W)P_{18\text{O}}L = [K(\nu - \nu_0 + W) - K(\nu - \nu_0)]P_{18\text{O}}L, \quad (1)$$

где L — длина оптического пути в поглощающем слое — аналитической кювете (80 см); $P_{18\text{O}}$ — давление паров H_2^{18}O в исследуемой пробе воды; $K(\nu - \nu_0)$ — коэффициент экстинкции (см $^{-1}$ /атм), который описывается выражением

$$K(\nu - \nu_0) = S_{\nu_0}\varphi(\nu - \nu_0), \quad (2)$$

где ν_0 — частота центра линии поглощения; S_{ν_0} — интенсивность линии поглощения, см $^{-2} \cdot$ атм $^{-1}$; $\varphi(\nu - \nu_0)$ — функция, описывающая профиль линии, см.

Для достижения максимальной воспроизводимости измерений концентрации ^{18}O давление паров воды в кювете поддерживалось на уровне 9,2 торр с точностью 0,05 торр. При таком давлении можно использовать в качестве $\varphi(\nu - \nu_0)$ функцию Гаусса:

$$y = \frac{2S_{\nu_0}}{W} \sqrt{\pi} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{W^2}\right), \quad (3)$$

где W — доплеровская полуширина линии; ν — текущая частота.

Для уменьшения влияния на результат измерения фликкерных компонентов шума на следующем этапе обработки сигнала дополнительно производились численное дифференцирование и фильтрация. Фильтрация осуществлялась программным путем с использованием полосового фильтра Батерворда с параметрами: порядок фильтра — 2, частота — 200 кГц, полоса — 35 кГц. При этих параметрах фильтрации не происходит искажения контура спектральной линии поглощения.

Для перевода сигнала из временной шкалы в частотную использовалась линейная функция преобразования, тангенс угла наклона которой оптимизируется

с применением процедуры подгонки контура спектральной линии гауссовой функцией.

Вторая производная коэффициента поглощения ^{18}O , полученная в результате обработки сигнала, подгоняется суммой: вторая производная гауссовой функции и линейная функция:

$$y = \frac{2Sv_0}{W} \sqrt{\pi} \left(-1 + \frac{(v - v_0)^2}{W^2} \right) \times \exp \left(-\frac{(v - v_0)^2}{W^2} \right) + K + Rv, \quad (4)$$

где параметрами подгонки являются: S – интегральное сечение поглощения; R – коэффициент наклона; K – смещение линии.

Для нормировки величины S на естественное содержание изотопа ^{18}O (0,199983%) использовалась дистиллированная вода, имеющая естественный изотопный состав (образец сравнения).

Применяемый алгоритм измерения ^{18}O позволяет получать величину концентрации H_2^{18}O в широком диапазоне (от 0,12 до 3,0%) со случайной погрешностью не более 5%.

Для проверки правильности измерения концентрации H_2^{18}O в Институте молекулярной физики РНЦ «Курчатовский институт» было изготовлено несколько образцов воды с различной концентрацией H_2^{18}O . Относительная концентрация ^{18}O была предварительно измерена там же на масс-спектрометре.

Результаты, полученные с помощью ДЛ-спектрометра и масс-спектрометрии, отличались не более чем на 0,5%.

Методика измерения изотопного состава воды с помощью ДЛ для режима «обогащение»

В режиме «обогащение» производилась регистрация участка спектра, в котором представлены линии следующих изотопомеров: H_2^{17}O , H_2^{18}O , HD^{16}O , H_2^{16}O . По этому спектру сначала вычислялись относительные концентрации изотопомеров H_2^{17}O , H_2^{18}O , HD^{16}O (обозначим их через α , β , γ). Если абсолютные концентрации изотопомеров H_2^{17}O , H_2^{18}O , HD^{16}O , H_2^{16}O обозначить через A , B , C , D , то

$$\alpha = \frac{A}{D}; \quad \beta = \frac{B}{D}; \quad \gamma = \frac{C}{D}.$$

Если теперь через X , Y , Z обозначить относительные концентрации изотопов D , ^{17}O и ^{18}O , то относительные концентрации всех возможных изотопомеров воды можно записать в виде матрицы:

	H_2	HD	D_2
^{16}O	$(1 - X)^2(1 - Y - Z)$	$\frac{2X(1 - X)}{(1 - Y - Z)}$	$X^2(1 - Y - Z)$
^{17}O	$Y(1 - X)^2$	$2XY(1 - X)$	YX^2
^{18}O	$Z(1 - X)^2$	$2XZ(1 - X)$	ZX^2

Видно, что α , β , γ и X , Y , Z связаны следующим образом:

$$\alpha = \frac{A}{D} = \frac{(1 - X)^2 Y}{(1 - X)^2 (1 - Y - Z)} = \frac{Y}{1 - Y - Z};$$

$$\beta = \frac{B}{D} = \frac{Z}{1 - Y - Z};$$

$$\gamma = \frac{C}{D} = \frac{2X}{1 - X}.$$

Решая данную систему уравнений относительно X , Y , Z , получаем

$$X = \frac{2 + \gamma}{\gamma}; \quad Y = \frac{\alpha}{1 + \alpha + \beta}; \quad Z = \frac{\beta}{1 + \alpha + \beta}.$$

После нахождения X , Y , Z можно вычислить относительные концентрации всех изотопомеров воды. Полученные соотношения использовались при вычислении концентрации изотопомеров в режиме «обогащение».

Регистрация спектров поглощения изотопов воды и их последующая обработка производилась с использованием платы ввода-вывода NI DAQ и драйверов графического пакета LabVIEW. Время единичного интервала измерения относительных концентраций изотопомеров $\sim 0,2$ с. При 100-кратном накоплении и усреднении относительная случайная ошибка при измерении концентрации H_2^{18}O не превышает 0,3% [6–9].

В настоящий момент прибор работает в режиме регулярных измерений проб с разделительных колонн. Запуск прибора значительно облегчил задачу контроля технологического режима комплекса «Вода».

1. *Toth R.* Extensive measurements of H_2^{16}O line frequencies and strengths: 5750 to 7965 cm^{-1} // *Appl. Opt.* 1994. V. 33. N 21. P. 4851–4867.
2. *Toth R.* Transition frequencies and strengths of H_2^{17}O : 6600 to 7640 cm^{-1} // *Appl. Opt.* 1994. V. 33. N 21. P. 4868–4879.
3. *Toth R.* Line positions and strengths of HDO between 6000 and 7000 cm^{-1} // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 186. P. 66–89.
4. *Kerstel E.R., Gagliardi G. et al.* Determination of the $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratios in water by means of tunable laser spectroscopy at 1,39 μm // *Spectrochim. acta. A.* 2002. V. 58. P. 2389.
5. *Moretti L., Sasso A. et al.* Collisional-Broadened and Dicke-Narrowed lineshapes of H_2^{16}O and H_2^{18}O transitions at 1,39 μm // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 205. P. 20–27.
6. *Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Ставровский Д.Б., Григорьев Г.Ю., Набиев Ш.Ш.* Измерение изотопического состава CO_2 и H_2O с использованием диодных лазеров ближнего ИК-диапазона // Тезисы докл. Всерос. конф. по аналитической химии «Аналитика России». М., 2004. С. 116.
7. *Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Ставровский Д.Б., Наместников Д.Ю., Вязов И.Е., Шаповалов Ю.П., Куманская Т.П., Григорьев Г.Ю., Набиев Ш.Ш., Малюгин С.Л.* Измеритель изотопного состава воды на основе диодных лазеров ближнего ИК-

- диапазона // Сб. докл. 2-го Общерос. семинара по диодной лазерной спектроскопии. М., 2004. С. 16–20.
8. *Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Ставровский Д.Б., Григорьев Г.Ю., Набиев Ш.Ш.* Экспресс-измерение изотопного состава воды с использованием диодных лазеров ближнего ИК-диапазона // Тезисы докл. Всерос. конф. по аналитической химии «Аналитика России». М., 2004. С. 124.
9. *Григорьев Г.Ю., Набиев Ш.Ш., Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Ставровский Д.Б., Устинов А.Л.* Измеритель изотопного состава воды на основе диодных лазеров ближнего ИК-диапазона // Тезисы докл. IX Всерос. (Международной) конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». Звенигород, 2004. С. 65.

G.Yu. Grigoriev, S.L. Malyugin, Sh.Sh. Nabiev, A.I. Nadezhdinskii, D.B. Stavrovskii, Ya.Ya. Ponorovskii, A.L. Ustinov. **Water isotopic composition measurements by diode laser spectroscopy.**

This report for the first time suggests a prototype of the device intended for rapid analysis of water isotopic composition (H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O , HD^{16}O , D_2^{16}O) with the use of near-infrared diode lasers (DL). The device operation is based on the DLS principles. We employed a DL laser with the distributed feedback with the lasing wavelength of 1.39 μm manufactured by Laser Components GmbH. The frequency tuned ($\sim 1.5 \text{ cm}^{-1}$) DL lasing is effected with trapezoidal pulses of 0.5–1 ms duration and 1–2 kHz repetition rate. The lasing frequency domain (7183.2–7185 cm^{-1}) has been chosen to ensure simultaneous detection of 5 water isotopomers.

Absorption spectra of water isotopomers are collected and then processed using a National Instruments data acquisition board and LabVIEW software. The time of a single measurement of isotopic ratio factor is less than 3–5 min. The range of H_2^{18}O measured concentration is 0.01–100%.