

# ДЕТЕКТИРОВАНИЕ $^{13}\text{CO}_2$ В АТМОСФЕРЕ НА ОСНОВЕ МЕТОДА ДИОДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И СИСТЕМЫ ЭРРИО

*Григорьев Г.Ю., Набиев Ш.Ш., Суханова М.А.*

*РНЦ «Курчатовский институт» - Институт молекулярной физики  
123182, г. Москва, пл. Курчатова, 1. Россия  
e-mail: [ggrig@imp.kiae.ru](mailto:ggrig@imp.kiae.ru)*

*Надеждинский А.И. , Понуровский Я.Я. , Шаповалов Ю.П.,  
Ставровский Д.Б.*

*Институт общей физики РАН  
119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38. Россия  
e-mail: [nad@nsc.gpi.ru](mailto:nad@nsc.gpi.ru)*

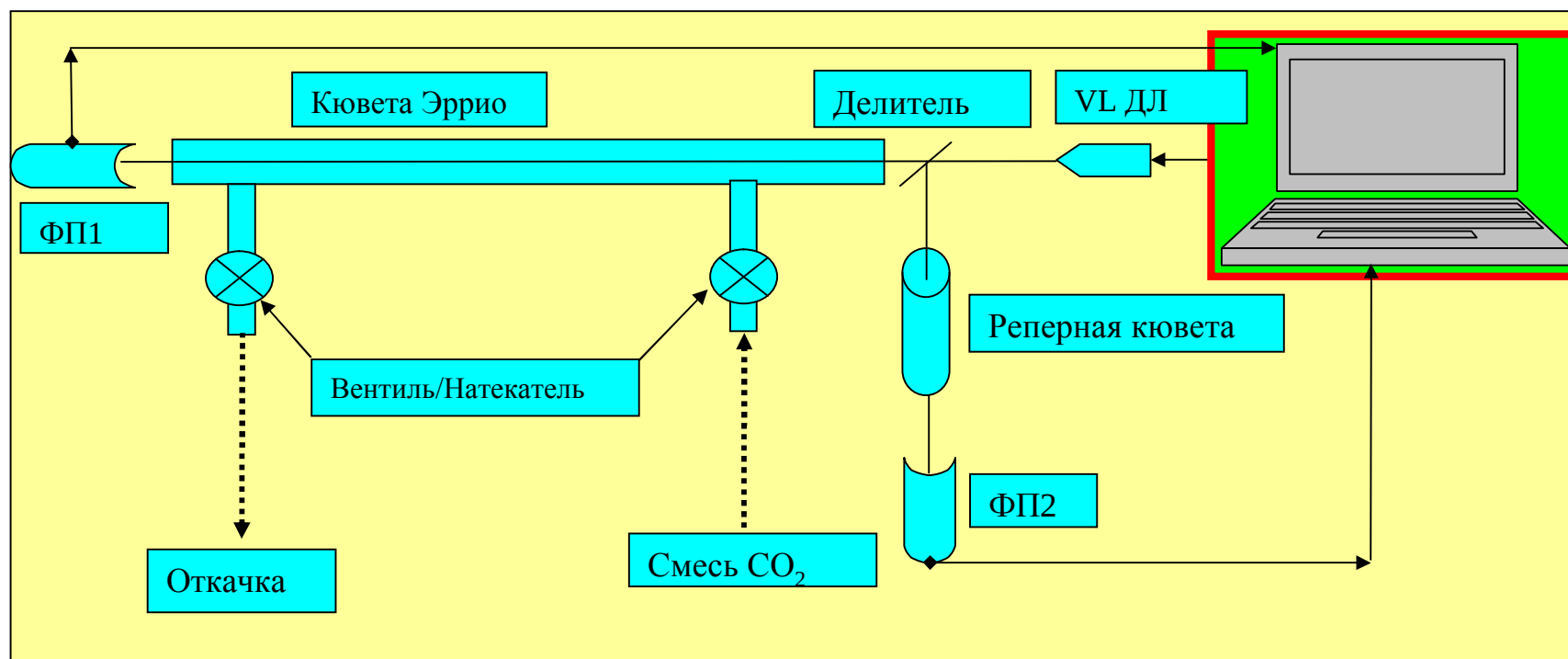
## Введение

В настоящее время процедура измерения отношения  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  активно используется в геологии (установление биогенного или abiогенного происхождения некоторых веществ при рассмотрении геологических аспектов строения Земли), экологии (баланс углеродсодержащих соединений в атмосфере и проблемы глобального изменения климата), биологии и медицине (изотопный тест дыхания) и др.

Одной из основных проблем при проведении таких измерений является высокая точность определения отношения  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ , которая должна составлять при решении ряда задач 0.1-0.2 ‰.

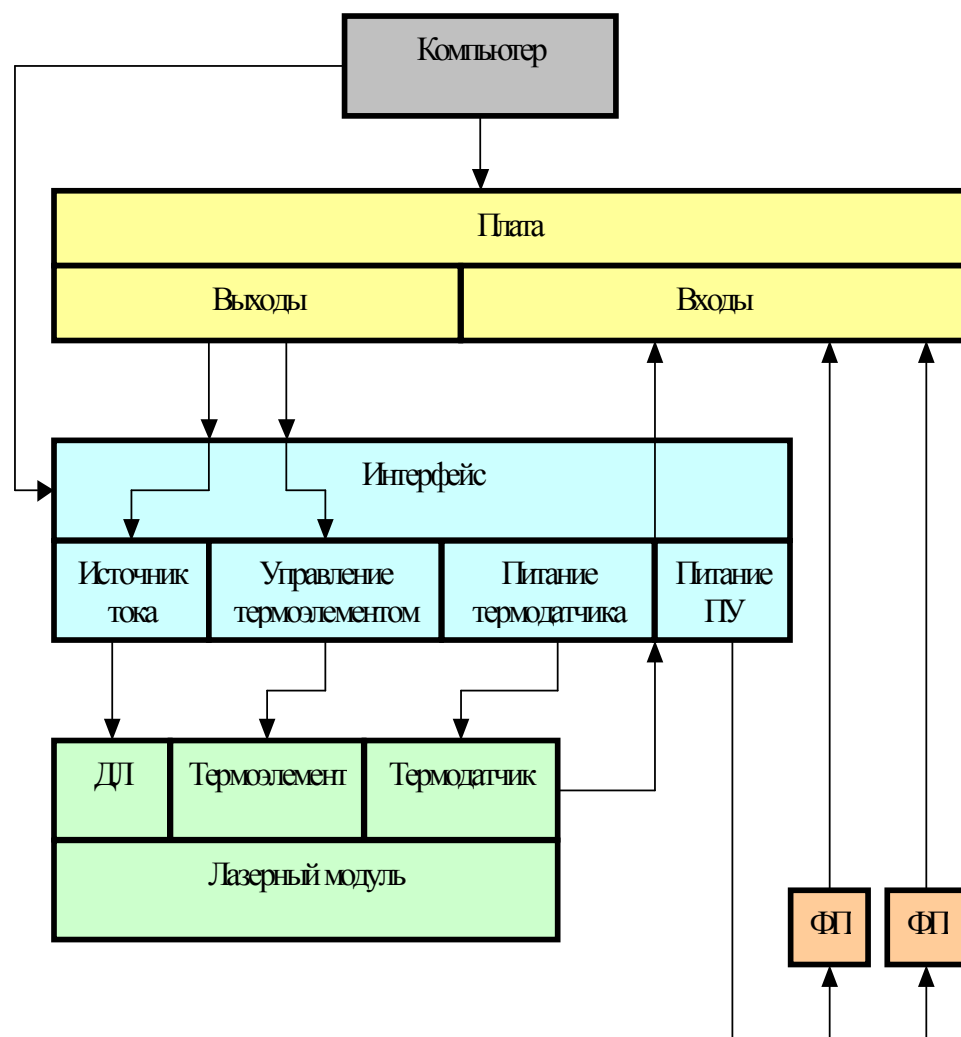
В данной работе представлены результаты разработки и создания TDLС системы для прецизионного измерения отношения  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  с использованием диодного лазера VCSEL и многопроходной кюветы по схеме Эррио.

# Блок-схема ИК измерителя изотопического отношения $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$



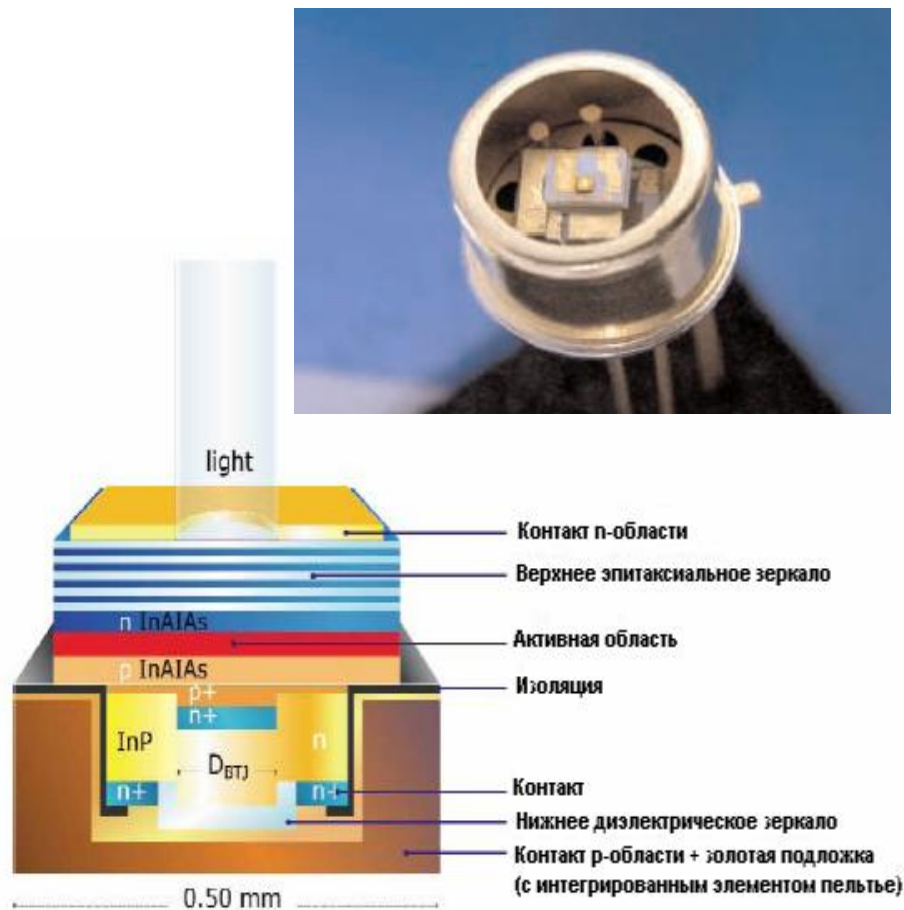
**ДЛ** – диодный лазер, длина волны генерации  $\lambda=2004$  нм; **ФП1** - фотоприемник с предусилителем аналитического канала; **ФП2** - фотоприемник с предусилителем опорного канала; **ДЛ VL** - диодный лазер с вертикальным резонатором накачки; **Делитель** - оптический делитель лазерного пучка в аналитический и опорный каналы; **Реперная кювета** – кювета реперного канала с длиной оптического пути 30 см и давлением  $\text{CO}_2$  природного изотопного состава 300 Торр; **Кювета Эррио** – кювета аналитического канала с длиной оптического пути  $L=1500$  см; **Вентиль/Натекатель** - элементы вакуумной системы. Натекатель и вентиль используются для откачки и напуска газовой смеси  $\text{CO}_2$ ; **Смесь  $\text{CO}_2$**  - исследуемая проба  $\text{CO}_2$ .

# Электрическая блок-схема газоанализатора



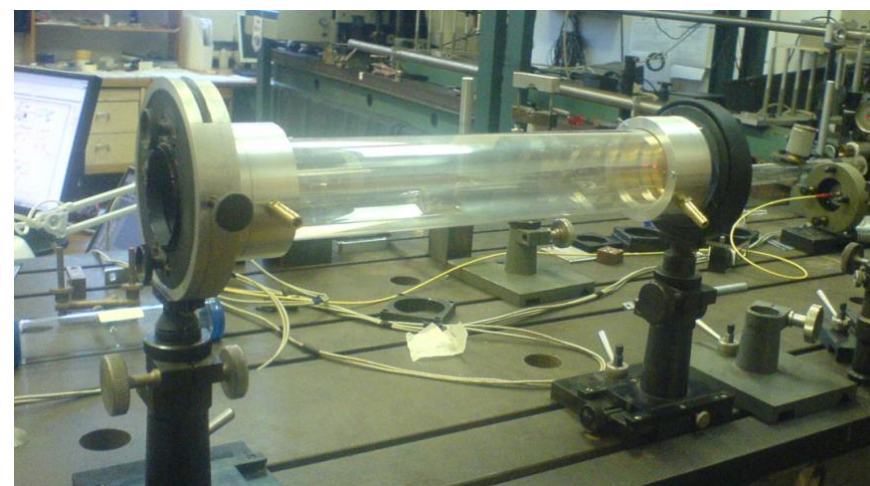
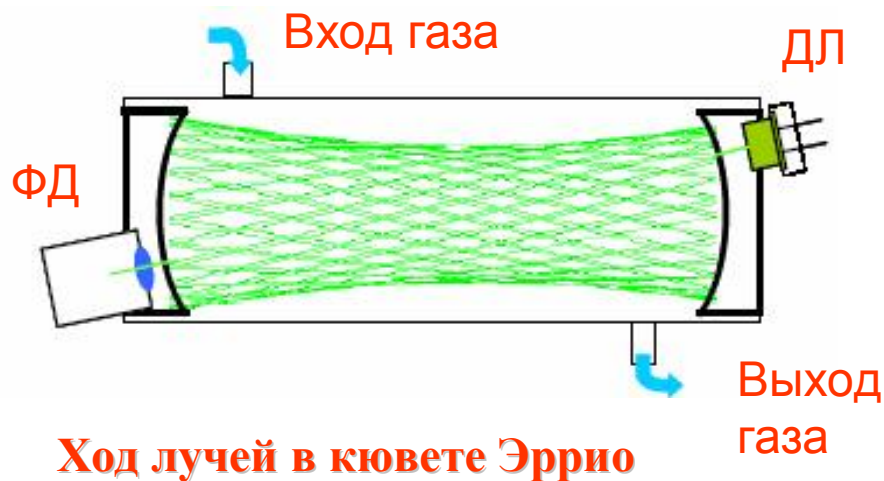
Излучение ДЛ с помощью оптического делителя направляется в аналитический и опорный каналы. В аналитическом канале для записи спектров поглощения используется специально разработанная кювета по схеме Эррио с длиной оптического пути 15 м. В опорном канале помещается кювета сравнения длиной 30 см и давления  $\text{CO}_2$  300 Торр, предназначенная для температурной стабилизации циклов сканирования частоты ДЛ и абсолютной привязки частоты излучения. В этом же канале применяется эталон Фабри-Перо с областью свободной дисперсии  $D^*=0.0798 \text{ см}^{-1}$ , предназначенный для линейризации частотной шкалы спектров.

# Вид VL ДЛ и его характеристики

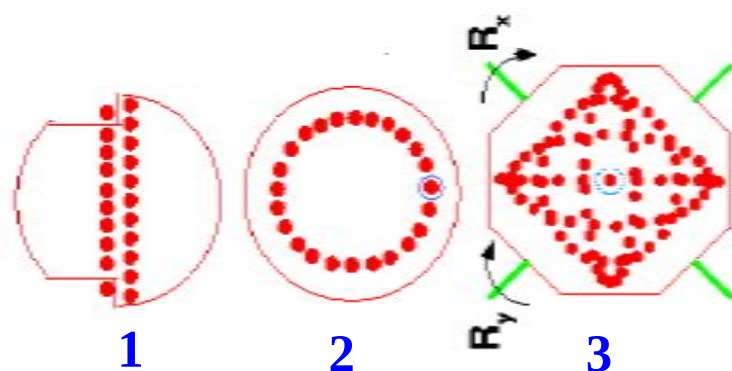


|                                                                     |                   |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------|
| • Производитель                                                     | • “VERTILAS”      |
| • Модель                                                            | VL-2004-1-SP-B-A5 |
| • Характеристики при $T_{LD}, ^\circ\text{C}$                       | • 25              |
| • Выходная оптическая мощность, mW                                  | • 0,6             |
| • Длина волны, nm                                                   | • 2004            |
| • Пороговый ток, mA                                                 | • 0.6             |
| • Максимальный ток, mA                                              | • 15              |
| • Максимальная область перестройки, nm                              | • 3               |
| • Ширина линии генерации мГц                                        | • 30              |
| • Коэффициент токовой перестройки DI/DI, нм/мА                      | • 0,7             |
| • Коэффициент температурной перестройки DI/DT, нм/ $^\circ\text{C}$ | • 0,11            |
| • Угловая расходимость пучка FWHM, град                             | • 20              |

В качестве источника излучения использовался VL ДЛ с вертикальным резонатором накачки, длиной волны генерации 2004 нм. Фотография и поэлементная конструкция ДЛ представлена на рисунке. В отличие от традиционных ДЛ с Фабри –Перо, РОС ДЛ, когда резонатор лазера находится в горизонтальной плоскости кристалла, в этом типе лазеров резонатор с помощью специально созданных диэлектрических эпитаксиальных зеркал расположен вертикально. При эффективной длине активной области порядка 1-5 мкм, диапазон перестройки в моде может превышать 20 см<sup>-1</sup>



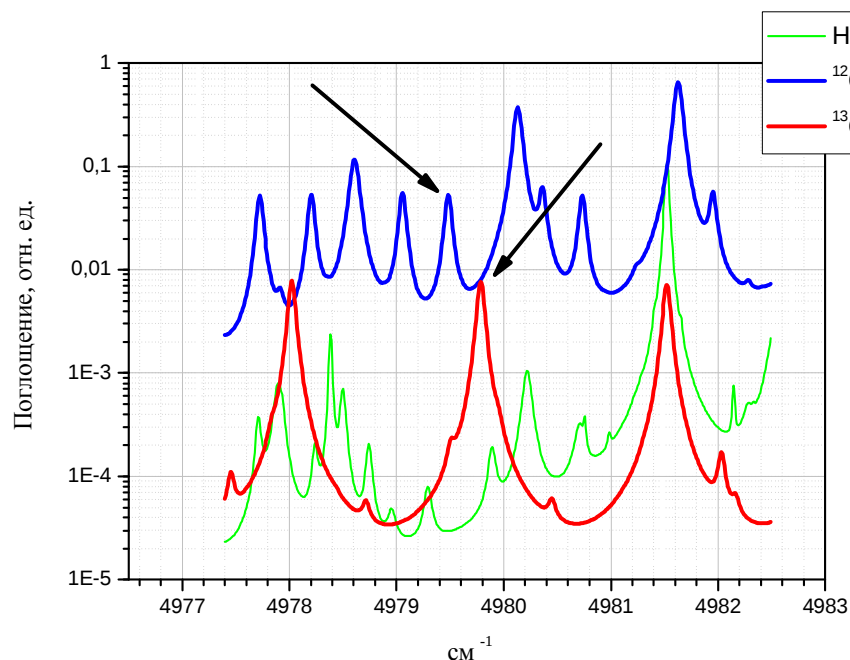
Внешний вид ИК измерителя изотопического отношения  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$  на основе диодного лазера с вертикальным резонатором накачки (ДЛ VL) и многопроходной вакуумированной кюветы Эррио.



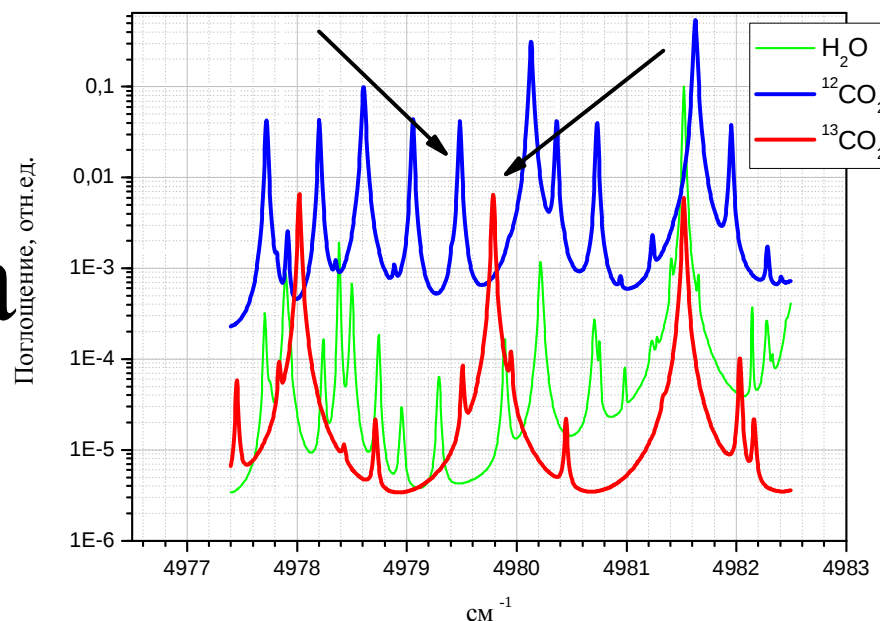
1. Система Уайта
2. Сферическая система Эррио
3. Астигматическая система Эррио

В аналитическом канале TDLS системы использовалась вакуумированная многоходовая кювета Эррио с базой 0.39 м и полной длиной оптического пути 15 м. Вакуумная система обеспечивала непрерывную прокачку газовой смеси. Перед записью спектра кювета откачивалась до  $P \sim 10^{-2}$  мм рт.ст., а затем с помощью натекателя устанавливался ламинарный поток исследуемой смеси. Полное давление газовой смеси в кювете Эррио поддерживалось на уровне 0,1-1,0 атм. Управление ДЛ, а также запись сигналов с аналитического и опорного каналов производилось под управлением PC и с помощью 16 разрядной многофункциональной платы ввода/вывода NI USB-6215. Частота дискретизации платы 250 кГц.

# Выбор спектрального диапазона для аналитических измерений изотопного отношения $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$



а

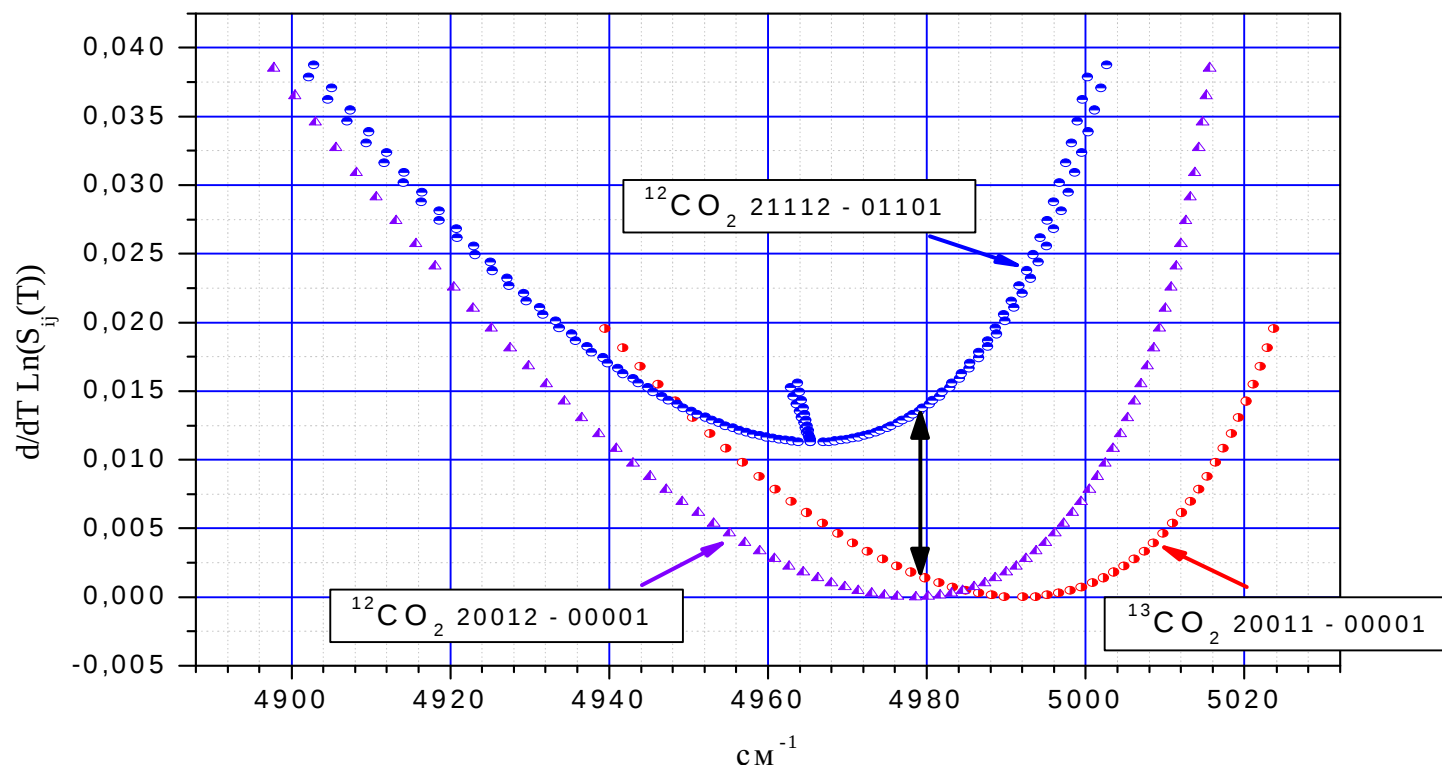


б

С использованием базы спектральных линий “NITRAN-2004”, в диапазоне перестройки VL DL была выбрана аналитическая область для измерения изотопного отношения  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ . На рис.(а, б) представлены линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  (зеленый),  $^{13}\text{CO}_2$  – (красный) и  $^{12}\text{CO}_2$  – (синий). Спектры поглощения рассчитаны при длине трассы 15 м. Полное давление для рис.(а) - 1 атм., для рис.(б) - 0,3 атм. Относительная концентрация паров воды – 1 %,  $\text{CO}_2$  - 0,3 %.

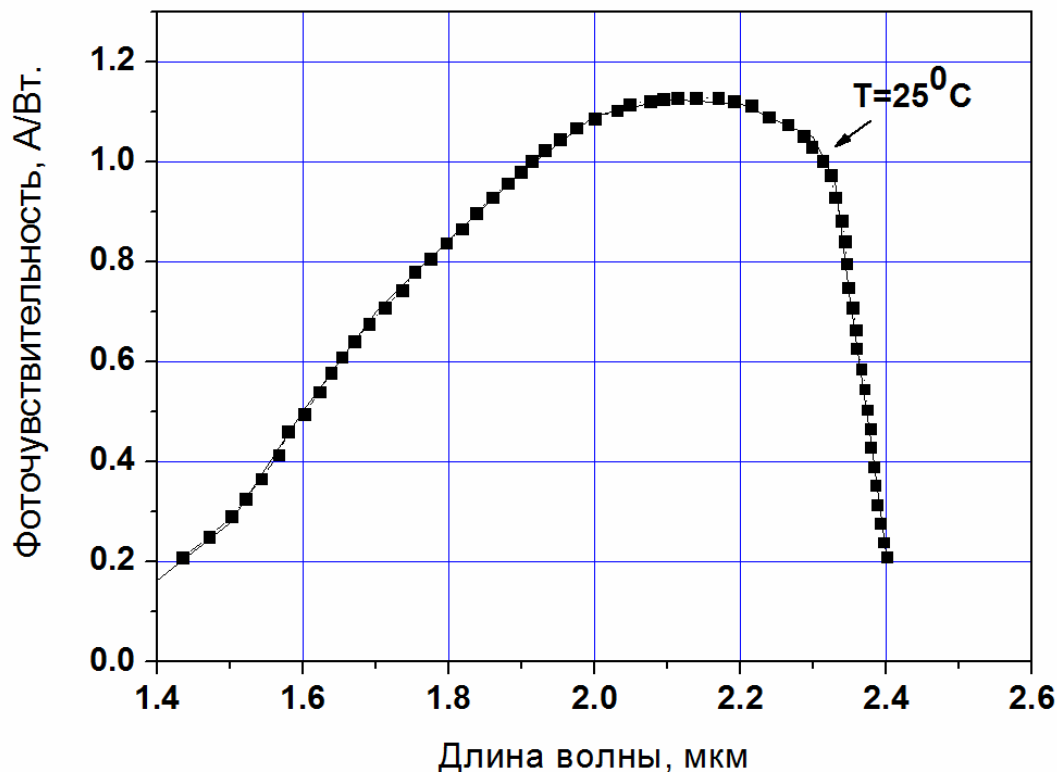
Выбран диапазон 4979,2 - 4980,0  $\text{cm}^{-1}$ . Стрелками показаны линии, выбранные для измерения изотопных отношений  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ .

# Температурная зависимость интенсивностей линий полос CO<sub>2</sub>



Различие в величине  $d/dT (\ln S_{ij}(T))$  ( $\sim 0.1$ ) может приводить к систематической ошибке при измерении изотопного отношения  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ . Она может достигать 9 % от измеряемой величины при изменении температуры окружающей среды от  $-20^\circ$  до  $+40^\circ \text{C}$ . Для компенсации этой ошибки можно перейти на линию  $^{12}\text{CO}_2$  - R (2e) основной полосы 20012 << 00001 или ввести температурную коррекцию.

## Спектральный отклик фотоприемника InGaAs в области генерации ДЛ VL



В качестве фотоприемников аналитического и опорного каналов использовался InGaAs фотодиод серии G8373 фирмы “HAMAMATSU”. Диаметр фоточувствительной площадки составлял 0,5 мм. Величина NEP (noise equivalent power) -  $2 \cdot 10^{-12} \text{ W/Hz}^{1/2}$ .

# Процедура измерения изотоп отношения



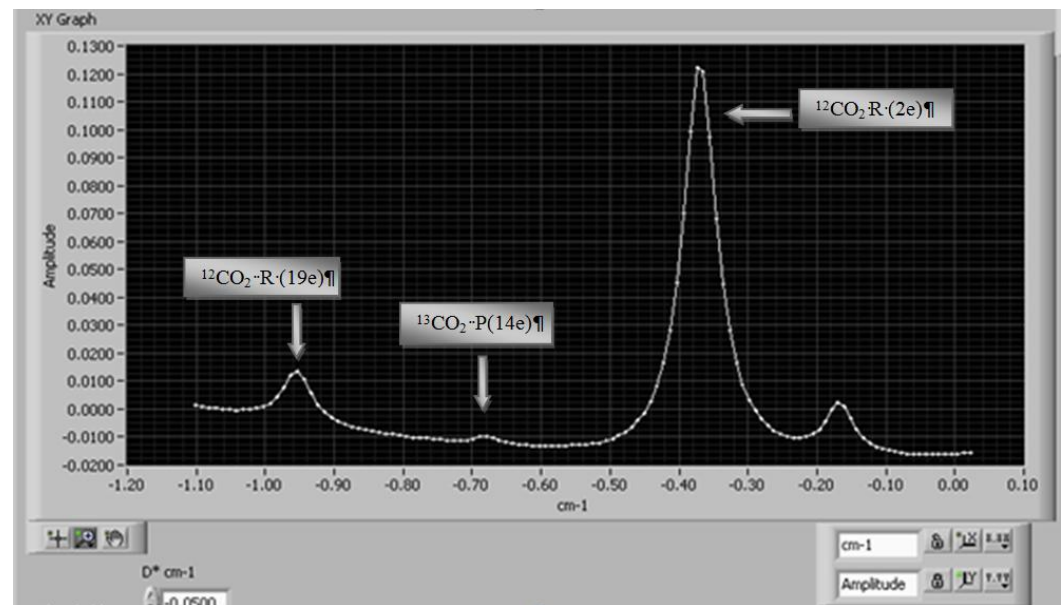
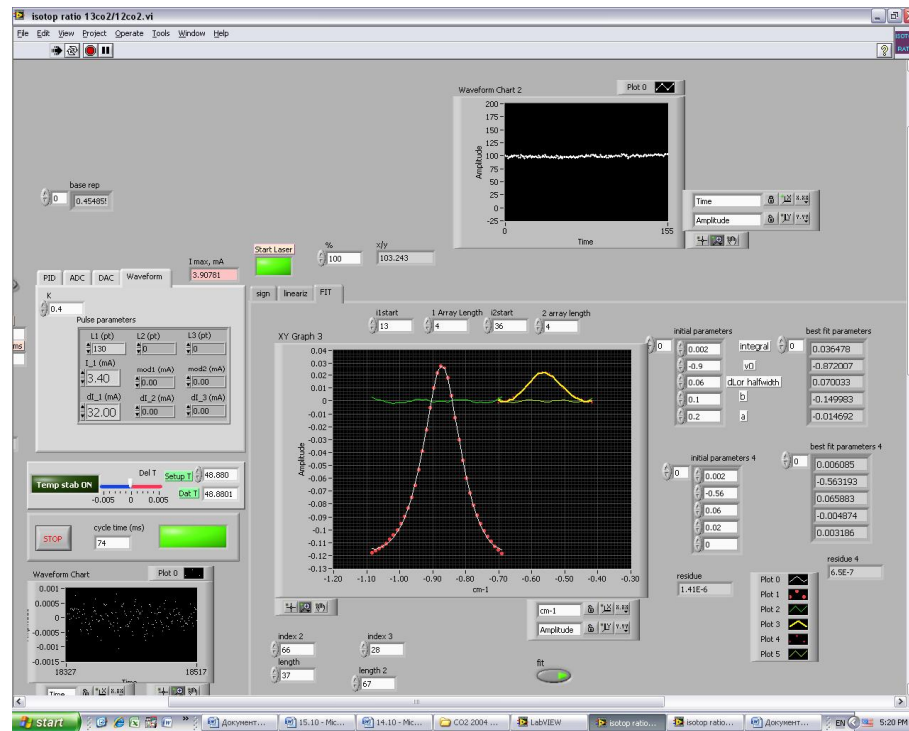
При измерении изотоп отношения:  $k = (d_0/d - 1) \cdot 1000$  (‰ промилле) находятся  $d_0$  и  $d$ .  $d$  – величина равная отношению экспериментальных интегральных сечений поглощения  $^{13}\text{SCO}_2/^{12}\text{SCO}_2$  линий 13 и 12 изотопов  $\text{CO}_2$ , нормированных на интенсивности соответствующих линий, взятых из базы данных “NITRAN-2004”. Поскольку интенсивность линий молекул в базе данных пересчитана на природное их содержание в атмосфере, то при естественном содержании изотопов  $\text{CO}_2$  величина  $d_0=1$ . Последующая процедура состоит в нахождении  $d=^{13}\text{SCO}_2/^{12}\text{SCO}_2$  исследуемой пробы.

Для нахождения интегрального сечения поглощения  $\text{SCO}_2$  используется процедура подгонки экспериментального контура линии поглощения контуром Фойгта при фиксированном параметре доплеровской ширины линии для  $\text{CO}_2$ . Подгонка контуров происходит в режиме реального времени, причем, результирующая величина  $k$ , для увеличения точности вычисления, может дополнительно накапливаться и усредняться. При таком режиме работы предпочтительным является непрерывная ламинарная прокачка исследуемой газовой пробы через аналитическую кювету Эррио. Для нахождения минимально обнаружимой величины фактора  $k$ , давление прокачки газовой пробы в кювете должно быть оптимизировано специальным натекателем.

## Окна рабочей программы

Фрагмент рабочей программы нахождения параметра  $k$

Экспериментальный спектр поглощения  $\text{CO}_2$  аналитической области 4979,2-4980  $\text{cm}^{-1}$



# Выводы

Таким образом, в работе получены следующие результаты:

1. С использованием VL ДЛ и многопроходной кюветы Эррио разработана и создана компактная аналитическая система, обладающая малым энергопотреблением и высокой временной стабильностью, предназначенная для прецизионного измерения изотопического отношения  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  в полевых условиях.

2. Предварительные испытания ИК измерителя показали, что минимальная обнаружимая величина  $k$  при давлениях 50-100 мм рт.ст не превышает 0,3 о/оо, что хорошо согласуется с требованиями к точности измерений изотопического отношения  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$  в полевых условиях. На основе полученных результатов намечены пути дальнейшего увеличения чувствительности и точности разработанной системы.