

УДК 538.958

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ИЗОТОПОЛОГОВ
МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДА В ГАЗАХ
В РЕАЛЬНОМ МАСШТАБЕ ВРЕМЕНИ
НА ОСНОВЕ ЛАЗЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ,
ВОЗБУЖДАЕМОЙ ЛАЗЕРАМИ НА ПАРАХ МЕДИ**

С.В. Киреев^{1,*}, С.В. Суганев^{2,}**

¹Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, 115409, Россия

²Акционерное общество «Концерн воздушно-космической обороны «Алмаз-Антей»,
Москва, 121357, Россия

*e-mail: svkireyev@mephi.ru,

**e-mail: kvestor90@mail.ru

Поступила в редакцию: 02.06.2024

После доработки: 02.06.2024

Принята к публикации: 11.06.2024

Сообщается о разработке метода одновременного селективного детектирования изотопологов молекулярного йода $^{127}\text{I}_2$, $^{127}\text{I}^{129}\text{I}$ и $^{129}\text{I}_2$ в газовых средах, характерных для предприятий ядерного топливного цикла и атмосферы. Предлагаемый метод относится к методам лазерно-флуоресцентной спектроскопии и заключается в анализе спектров флуоресценции смеси изотопологов молекулярного йода. Метод предусматривает регистрацию интенсивностей флуоресценции на предварительно рассчитанных длинах волн. В качестве источника возбуждения флуоресценции предлагаются лазеры на парах меди, излучающие на длинах волн 510.6 и 578.2 нм. Метод позволяет осуществлять высокочувствительный мониторинг изотопологов молекулярного йода (в том числе радиоактивного $^{129}\text{I}_2$) в реальном масштабе времени в технологических средах, образующихся в процессах переработки отработавшего ядерного топлива, в газовых выбросах радиохимических предприятий и в атмосферном воздухе.

Ключевые слова: лазеры на парах меди, изотопологи молекулярного йода, молекулярная спектроскопия, лазерно-индуцированная флуоресценция, экологический мониторинг, методы селективного детектирования.

DOI: 10.26583/vestnik.2024.345

EDN AMQDCQ

В связи с активно развивающейся деятельностью предприятий ядерного топливного цикла (ЯТЦ) актуальность набирают задачи, позволяющие повысить контроль за процессами, происходящими на данных предприятиях, а также контроль выбросов радиоактивных продуктов переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в атмосферу. В число наиболее химически активных веществ, образующихся в результате таких процессов, входят изотопологи молекулярного йода $^{127}\text{I}_2$, $^{127}\text{I}^{129}\text{I}$ и $^{129}\text{I}_2$.

Известно достаточно большое количество разнообразных способов детектирования молекулярного йода в газовых средах (например, [1–12]). Одними из наиболее перспективных из них являются способы, основанные на лазерно-возбуждаемой флуоресценции, основными пре-

имуществами которых являются высокая чувствительность, селективность, а также возможность проведения измерений в реальном масштабе времени [9–12].

Наличие большого количества линий поглощения у каждого из вышеперечисленных изотопологов (что показано в работах [12, 13]) позволило нам предположить и подтвердить перспективность применения лазеров на парах меди, излучающих в видимой области спектра на длинах волн 510.6 и 578.2 нм для высокочувствительного детектирования изотопологов молекулярного йода.

В отличие от ранее рассмотренных лазеров [11, 12, 14], лазер на парах меди отличается стабильностью длины волны излучения. Для применения данного лазера при селективном детек-

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ИЗОТОПОЛОВОГ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДА В ГАЗАХ
В РЕАЛЬНОМ МАСШТАБЕ ВРЕМЕНИ НА ОСНОВЕ ЛАЗЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ,
ВОЗБУЖДАЕМОЙ ЛАЗЕРАМИ НА ПАРАХ МЕДИ

тировании изотопологов молекулярного йода, находящихся в газовой смеси, необходимо создание методов проведения измерений, опирающихся на данные, полученные при детектировании излучения флуоресценции на одной, фиксированной длине волны. При этом селективность детектирования различных изотопологов может быть обеспечена за счет регистрации интенсивностей отдельных спектрально-разрешенных линий флуоресценции.

Предлагаемый метод детектирования заключается в следующем.

Пусть n_7 , n_{79} и n_9 – концентрации $^{127}\text{I}_2$, $^{127}\text{I}^{129}\text{I}$ и $^{129}\text{I}_2$ в анализируемой газовой смеси, соответственно.

Вводятся коэффициенты α_i^{77} , α_i^{79} и α_i^{99} ($i = 1, 2, 3$) – относительные интенсивности флуоресценции изотопологов $^{127}\text{I}_2$, $^{127}\text{I}^{129}\text{I}$ и $^{129}\text{I}_2$ на трех длинах волн λ_1 , λ_2 и λ_3 при их одинаковых концентрациях. Значения α заранее известны из расчетных результатов идентификации экспериментально зарегистрированных линий спектров флуоресценции смеси изотопологов при пересчете интенсивностей этих линий на одинаковые концентрации $^{127}\text{I}_2$, $^{127}\text{I}^{129}\text{I}$ и $^{129}\text{I}_2$.

Проводится калибровка регистрируемой интенсивности флуоресценции с помощью реперной ячейки, содержащей один из изотопологов йода с известной концентрацией. Если, например, реперная ячейка содержит $^{127}\text{I}_2$ с концентрацией n_7^0 и регистрируется интенсивность флуоресценции F_0 , то при измерении определяется калибровочный коэффициент $k = n_7^0/F_0$.

Решается система уравнений (1–3):

$$\alpha_1^{77} n_7 + \alpha_1^{79} n_{79} + \alpha_1^{99} n_9 = k F_1 \pm k \Delta F_1, \quad (1)$$

$$\alpha_2^{77} n_7 + \alpha_2^{79} n_{79} + \alpha_2^{99} n_9 = k F_2 \pm k \Delta F_2, \quad (2)$$

$$\alpha_3^{77} n_7 + \alpha_3^{79} n_{79} + \alpha_3^{99} n_9 = k F_3 \pm k \Delta F_3, \quad (3)$$

где $F_i = k F_i'$, F_i' – регистрируемые интенсивности флуоресценции на длинах волн λ_1 и λ_2 , а ΔF_i – их экспериментальные погрешности.

Следует отметить, что для атмосферного воздуха характерна не трехкомпонентная, а двухкомпонентная среда – содержание изотополога $^{129}\text{I}_2$ в таких средах пренебрежительно мало. В таком случае необходимые измерения можно проводить на двух длинах волн, и решать

систему из двух уравнений, аналогичных выше представленным формулам.

Погрешности ΔF_i проведения измерения в данном методе определяются погрешностями измерительной установки, разбросом интенсивности лазерного излучения (в экспериментальных схемах, где используется модуляционная методика измерений и обеспечивается наилучшая чувствительность, основным шумовым источником являются флуктуации лазерного излучения), а также взаимным влиянием флуоресценции изотопологов друг на друга.

С целью уменьшения погрешностей проводимых измерений необходимо выбирать длины волн флуоресценции, на которых проводятся измерения такими, чтоб линии флуоресценции различных изотопологов в наибольшей степени не перекрывались между собой.

Моделирование и экспериментальная проверка (методика проведения расчетов и экспериментальных исследований подробно описана, например, в [15]) спектров флуоресценции изотопологов молекулярного йода позволили предложить оптимальные с точки зрения чувствительности и минимизации погрешностей длины волн для регистрации флуоресцентного излучения. При этом флуоресценция изотополога $^{129}\text{I}_2$ при возбуждении на длине волны 510.6 нм оказалась значительно слабее, что может быть использовано как дополнительный селективный признак при детектировании в трехкомпонентных газовых средах. Предлагаемые длины волн и соответствующие им коэффициенты α приведены в табл. 1 и 2.

Сравнение полученных в настоящей работе результатов с результатами работ [11, 12–14], в которых использовались лазеры, излучающие в красном спектральном диапазоне, и перестраиваемые полупроводниковые лазеры показывает, что при использовании одинаковых экспериментальных схем возбуждения и детектирования флуоресценции отношение «сигнал/шум» в случае применения лазера на парах меди приблизительно на полтора-два порядка больше. Это приводит к такому же улучшению чувствительности детектирования изотопологов молекулярного йода при возбуждении их флуоресценции излучением лазера на парах меди, которая составляет порядка 10^8 – 10^9 см⁻³. Чувствительность детектирования молекулярного йода при возбуждении флуоресценции на разных длинах волн лазера на парах меди оказалась примерно одинаковой.

Таблица 1. Значения длин волн λ_1 , λ_2 и λ_3 и соответствующие им значения α при возбуждении флуоресценции на длине волны 578.2 нм

Длина волны, нм	α^{79}	α^{77}	α^{99}
$\lambda_1 = 632.037$ $\lambda_3 = 631.014$	— —	0.11 $1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$ 0.9
$\lambda_1 = 666.11$ $\lambda_3 = 662.87$ $\lambda_3 = 664.53$	— — —	$9.5 \cdot 10^{-2}$ 0.0 $4.3 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-3}$ $4.0 \cdot 10^{-2}$ 0.145
$\lambda_1 = 693.51$ $\lambda_2 = 692.68$ $\lambda_2 = 693.01$ $\lambda_3 = 689.39$	— 0.358 0.35 —	0.106 $3.2 \cdot 10^{-3}$ $4.1 \cdot 10^{-3}$ —	— — — $8.1 \cdot 10^{-2}$
$\lambda_1 = 703.03$ $\lambda_2 = 702.14$ $\lambda_2 = 702.48$ $\lambda_3 = 700.79$	— 1.254 1.25 —	0.382 $3.35 \cdot 10^{-2}$ $1.42 \cdot 10^{-3}$ $1.2 \cdot 10^{-3}$	— — — 0.472
$\lambda_1 = 722.64$ $\lambda_2 = 721.65$ $\lambda_2 = 721.99$ $\lambda_3 = 717.51$	— 0.401 0.392 —	0.125 $9.65 \cdot 10^{-4}$ $1.36 \cdot 10^{-3}$ 0.0	— — — 0.107
$\lambda_1 = 732.76$ $\lambda_2 = 731.72$ $\lambda_2 = 732.07$ $\lambda_3 = 729.96$	0.0 1.23 1.24 —	0.377 $1.24 \cdot 10^{-3}$ $9.87 \cdot 10^{-4}$ $1.58 \cdot 10^{-2}$	— — — 0.603

Таблица 2. Значения длин волн λ_1 , λ_2 и соответствующие им значения α при возбуждении флуоресценции на длине волны 510.6 нм

Длина волны, нм	α^{79}	α^{77}	Длина волны, нм	α^{79}	α^{77}
$\lambda_1 = 516.526$ $\lambda_2 = 516.165$	$8.65 \cdot 10^{-3}$ 4.157	0.488 0.889	$\lambda_1 = 564.782$ $\lambda_2 = 564.389$	$1.36 \cdot 10^{-3}$ 3.655	0.516 0.272
$\lambda_1 = 522.216$ $\lambda_2 = 521.857$	$6.32 \cdot 10^{-3}$ 2.183	0.146 0.333	$\lambda_1 = 577.859$ $\lambda_2 = 577.462$	$9.65 \cdot 10^{-4}$ 3.339	0.547 0.236
$\lambda_1 = 528.003$ $\lambda_2 = 527.624$	$6.41 \cdot 10^{-3}$ 4.67	0.545 0.876	$\lambda_1 = 591.409$ $\lambda_2 = 590.977$	$9.82 \cdot 10^{-4}$ 3.084	0.563 0.206
$\lambda_1 = 539.887$ $\lambda_2 = 539.501$	$4.75 \cdot 10^{-3}$ 4.457	0.469 0.604	$\lambda_1 = 605.415$ $\lambda_2 = 604.943$	$9.16 \cdot 10^{-4}$ 2.905	0.561 0.195
$\lambda_1 = 552.142$ $\lambda_2 = 551.749$	$3.36 \cdot 10^{-3}$ 4.0	0.477 0.341	$\lambda_1 = 619.885$ $\lambda_2 = 619.386$	$8.76 \cdot 10^{-4}$ 2.766	0.519 0.197

Проведенные исследования позволяют предложить новый метод детектирования изотопологов молекулярного йода в реальном масштабе времени с использованием в качестве источника возбуждающего излучения лазеров на парах меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hou X., Hansen V., Aldahan, A., Possnet G., Lind O. Ch., Lujaniene G. A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples // *Analytica Chimica Acta*, 2009. V. 632. P. 181–196.

2. Suzuki T., Kitamura T., Kabuto S., Togawa O. High Sensitivity Measurement of Iodine-129/Iodine-127 Ratio by Accelerator Mass Spectrometry // *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2012. V. 43. № 11. P. 1431–1435.

3. Gilfedder B.S., Petri M., Biester H. Iodine speciation in rain and snow: Implications for the atmospheric iodine sink // *Journal of Geophysical Research*, 2007. V. 112. Iss. D7. CitelID D07301.

4. Bienvenu Ph., Brochard E., Excoffier E., Piccione M. Determination of Iodine 129 by ICP-QMS in Environmental Samples // *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 2004. V. 49. № 6. P. 423–428.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ИЗОТОПОЛогов МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДА В ГАЗАХ
В РЕАЛЬНОМ МАСШТАБЕ ВРЕМЕНИ НА ОСНОВЕ ЛАЗЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ,
ВОЗБУЖДАЕМОЙ ЛАЗЕРАМИ НА ПАРАХ МЕДИ

5. Garland C.W., Nibler J.W., Shoemaker D.P. Experiments in Physical Chemistry, 8th ed.; McGraw-Hill: Boston, MA, 2009. Pp. 436–446.

6. Izmer A.V., Boulyga S.F., Zoriy M.V., Becker J.S. Improvement of the detection limit for determination of ^{129}I in sediments by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer with collision cell // Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004. V. 19. P. 1278–1280.

7. Baker A.R. Marine aerosol iodine chemistry: The importance of soluble organic iodine // Environmental Chemistry, 2005. V. 2. P. 295–298.

8. Chance R.J., Shaw M., Telgmann L., Baxter M. A comparison of spectrophotometric and denuder based approaches for the determination of gaseous molecular iodine // Atmospheric Measurement Techniques Discussions, 2009. V. 2. P. 2191–2215.

9. Kireev S.V., Kondrashov A.A., Shnyrev S.L., Suganev S.V. Effect of gas mixture pressure on detection sensitivity of molecular iodine in the atmosphere by laser-fluorescent method using a copper vapor laser (578.2 nm) // Laser Physics Letters, 2023. V. 20 № 9. P. 095701–095707.

10. Chen Y.M., Cheng T.L., Tseng W.L. Fluorescence turn-on detection of iodide, iodate and total iodine using fluorescein-5-isothiocyanate-modified gold nanoparticles // The Analyst, 2009. V. 134. P. 2106.

11. Tellinghuisen J. Laser-Induced Fluorescence in Gaseous I_2 Excited with a Green Laser Pointer // Journal of Chemical Education, 2007. V. 84. P. 336.

12. Williamson J.C. Molecular Iodine Fluorescence Using a Green Helium-Neon Laser // Journal of Chemical Education, 2011. V.88. P. 816.

13. Williamson J. C. Teaching the Rovibronic Spectroscopy of Molecular Iodine // Journal of Chemical Education, 2007. V. 84. P. 1355–1359.

14. Kireev S.V., Shnyrev S.L., Sobolevsky I.V., Kondrashov A.A. Laser fluorescence complex for online iodine-129 and iodine-127 detection in gaseous media using a tunable diode laser // Laser Physics Letters, 2015. V. 12(1). P. 15–24.

15. Киреев С.В., Шнырев С.Л., Суганев С.В. Флуоресценция изотопологов молекулярного йода $^{127}\text{I}_2$, $^{127}\text{I}^{129}\text{I}$ и $^{129}\text{I}_2$, возбуждаемая излучением лазера на парах меди на длине волны 578,2 нм. // Сборник науч. тр. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине», 2021. Т. 31. С. 207–211.

Vestnik Natsional'nogo Issledovatel'skogo Yadernogo Universiteta «MIFI», 2024, vol. 13, no. 4, pp. 199–203

DEVELOPMENT OF THE METHOD FOR ONLINE MOLECULAR IODINE ISOTOPOLOGUE DETECTION IN GASEOUS MEDIA ON THE BASIS
OF LASER FLUORESCENCE EXCITED BY COPPER VAPOR LASERS

S.V. Kireev¹, S.V. Suganev²

¹National Research Nuclear University «MEPhI», Moscow, 115409, Russia

²«Almaz-Antey» Air and Space Defence Corporation, Joint Stock Company, Moscow, 121357, Russia

*e-mail: svkireyev@mephi.ru,

**e-mail: kvestor90@mail.ru

Received June 02, 2024; revised June 02, 2024; accepted June 11, 2024

The paper reports on developing a method for selective detection of molecular iodine isotopologues of $^{127}\text{I}_2$, $^{127}\text{I}^{129}\text{I}$ and $^{129}\text{I}_2$ in gaseous media typical for nuclear fuel cycle enterprises and atmosphere. The method proposed relates to the methods of laser-fluorescence spectroscopy and consists in the analysis of fluorescence spectra of molecular iodine isotopologues mixture. The method provides for the registration of fluorescence intensities at pre-calculated wavelengths. Copper vapor lasers emitting at wavelengths of 510.6 and 578.2 nm are proposed as a source of fluorescence excitation. The method allows for highly sensitive online monitoring of molecular iodine isotopologues (including radioactive $^{129}\text{I}_2$) in technological environments that are formed as the result of processing of spent nuclear fuel, in radiochemical enterprises gas emissions, and in atmospheric air.

Keywords: copper vapor lasers, molecular iodine isotopologues, molecular spectroscopy, laser-induced fluorescence, environmental monitoring, selective detection methods.

REFERENCES

1. Hou X., Hansen V., Aldahan, A., Possnet G., Lind O.Ch., Lujaniene G. A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples. *Analytica Chimica Acta*, 2009. Vol. 632. Pp. 181–196.
2. Suzuki T., Kitamura T., Kabuto S., Togawa O. High Sensitivity Measurement of Iodine-129/Iodine-127 Ratio by Accelerator Mass Spectrometry. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2012. Vol. 43. No. 11. Pp. 1431–1435.
3. Gilfedder B.S., Petri M., Biester H. Iodine speciation in rain and snow: Implications for the atmospheric iodine sink. *Journal of Geophysical Research*, 2007. Vol. 112. Iss. D7. CiteID D07301.
4. Bienvenu Ph., Brochard E., Excoffier E., Piccione M. Determination of Iodine 129 by ICP–QMS in Environmental Samples. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 2004. Vol. 49. No. 6. Pp. 423–428.
5. Garland C.W., Nibler J.W., Shoemaker D.P. *Experiments in Physical Chemistry*, 8th ed.; McGraw–Hill: Boston, MA, 2009. Pp. 436–446.
6. Izmer A.V., Boulyga S.F., Zoriy M.V., Becker J.S. Improvement of the detection limit for determination of 129I in sediments by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer with collision cell. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004. Vol. 19. Pp. 1278–1280.
7. Baker A.R. Marine aerosol iodine chemistry: The importance of soluble organic iodine. *Environmental Chemistry*, 2005. Vol. 2. Pp. 295–298.
8. Chance R.J., Shaw M., Telgmann L., Baxter M. A comparison of spectrophotometric and denuder based approaches for the determination of gaseous molecular iodine. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2009. Vol. 2. Pp. 2191–2215.
9. Kireev S.V., Kondrashov A.A., Shnyrev S.L., Suganev S.V. Effect of gas mixture pressure on detection sensitivity of molecular iodine in the atmosphere by laser–fluorescent method using a copper vapor laser (578.2 nm). *Laser Physics Letters*, 2023. Vol. 20. No. 9. Pp. 095701–095707.
10. Chen Y.M., Cheng T.L., Tseng W.L. Fluorescence turn–on detection of iodide, iodate and total iodine using fluorescein–5–isothiocyanate–modified gold nanoparticles. *The Analyst*, 2009. Vol. 134. Pp. 2106.
11. Tellinghuisen J. Laser–Induced Fluorescence in Gaseous I₂ Excited with a Green Laser Pointer. *Journal of Chemical Education*, 2007. Vol. 84. Pp. 336.
12. Williamson J.C. Molecular Iodine Fluorescence Using a Green Helium–Neon Laser. *Journal of Chemical Education*, 2011. Vol. 88. Pp. 816.
13. Williamson J. C. Teaching the Rovibronic Spectroscopy of Molecular Iodine. *Journal of Chemical Education*, 2007. Vol. 84. Pp. 1355–1359.
14. Kireev S.V., Shnyrev S.L., Sobolevsky I.V., Kondrashov A.A. Laser fluorescence complex for online iodine–129 and iodine–127 detection in gaseous media using a tunable diode laser. *Laser Physics Letters*, 2015. Vol. 12(1). Pp.15–24.
15. Kireev S.V., Shnyrev S.L., Suganev S.V. Fluorescenciya izotopologov molekulyarnogo joda 129I₂, 127I129I i 127I₂, возбуждаемая излучением лазера на парах меди на длине волны 578,2 nm. [Fluorescence of molecular iodine isotopologues 129I₂, 127I129I and 127I₂, excited by copper vapor laser radiation at a wavelength of 578.2 nm]. *Sbornik nauch. tr. konf. «Lazery v nauke, tekhnike, medicine»* [Collection of scientific tr. conf. «Lasers in science, technology, medicine»], 2021. Vol. 31. Pp. 207–211 (in Russian).