

## Экспресс-анализ изотопомеров воды в атмосфере с использованием методов нестационарной субтерагерцовой и терагерцовой спектроскопии

Ш.Ш. Набиев<sup>1</sup>, В.Л. Вакс<sup>2</sup>, Е.Г. Домрачева<sup>2</sup>, Л.А. Палкина<sup>1</sup>,  
С.И. Приползин<sup>2</sup>, Е.А. Собакинская<sup>2</sup>, М.Б. Черняева<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Российский научный центр «Курчатовский институт»  
123182, г. Москва, пл. Курчатова, 1

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт физики микроструктур РАН  
603950, г. Нижний Новгород, ГСП-105, ул. Ульянова, 46

Поступила в редакцию 22.11.2010 г.

Приведены предварительные результаты исследования возможности разработки метода экспресс-анализа воздуха с целью определения изотопного состава паров атмосферной воды с использованием методов нестационарной спектроскопии субтерагерцового и терагерцового диапазонов. Особое внимание уделено методическим вопросам определения фоновой и минимально обнаружимой концентрации паров тяжелой воды в атмосфере в режиме реального времени.

*Ключевые слова:* терагерцовая спектроскопия, тяжелая и сверхтяжелая вода, атмосферный воздух; terahertz spectroscopy, heavy and super heavy water, atmospheric air.

### Введение

Задачи оперативного контроля за газовыми и аэрозольными выбросами объектов атомной промышленности в атмосферу и производственные помещения приобретают все возрастающее значение в связи с усложнением экологической обстановки вокруг ядерных объектов [1, 2]. В первую очередь речь идет о возможных последствиях аварийных ситуаций на производствах ядерного топливного цикла [3, 4], связанных не только с выбросами радиоактивных веществ, таких как гексафторид урана и др. [5, 6], но и различных токсичных соединений [7, 8]. Кроме того, методы оперативного контроля играют значительную роль в получении информации о несанкционированной МАГАТЭ деятельности с использованием делящихся материалов [9].

В последнее время особое внимание стало уделяться исследованию молекулярных спектров тяжелой воды, которая является одним из основных компонентов жидких и газообразных выбросов большинства атомных станций и химических комбинатов по переработке и обогащению ядерного топлива [10, 11]. Кроме того, наличие в атмосфере паров сверхтяжелой

воды может свидетельствовать о производстве плутония. Поэтому мониторинг атмосферы на наличие паров тяжелой и сверхтяжелой воды является очень актуальным, поскольку позволяет судить не только о степени загрязнения окружающей среды, но и незаконной деятельности по производству ядерного оружия.

Имеющиеся на сегодняшний день методы изотопного анализа воды [12, 13], такие как масс-спектрометрия, денситометрия, катарометрия, рефрактометрия, спектральный анализ и др., либо довольно продолжительны по времени, либо не обеспечивают достаточной точности измерения. Это утверждение в полной мере касается также методов анализа содержания трития в воде, например ионизационного, радиометрического и др. [14, 15], который осуществляется только в стационарных специализированных лабораториях.

Все это стимулирует поиск новых надежных методов и их аппаратного оформления для экспресс-контроля изотопного состава воды на объектах окружающей среды, включая воздушные бассейны крупных промышленных центров, акватории озер, рек, морей и др.

При создании таких систем наряду с лазерными методами диагностики изотопного состава паров атмосферной воды [8, 11, 16, 17] все большее внимание стало уделяться методам спектроскопии субтерагерцового (субТГц) и терагерцового (ТГц) диапазонов [18, 19]. Эти методы характеризуются высокими чувствительностью (субрррб), селективностью и оперативностью получения в реальном времени (несколько

\* Шавкат Шарифович Набиев (nabiev@imp.kiae.ru); Владимир Лейбович Вакс (vax@ipm.sci-nnov.ru); Елена Георгиевна Домрачева (elena@ipm.sci-nnov.ru); Людмила Анатольевна Палкина (nss2k7@yandex.ru); Сергей Иванович Приползин (psi@ipm.sci-nnov.ru); Екатерина Александровна Собакинская (katja@ipm.sci-nnov.ru); Мария Борисовна Черняева (masha@ipm.sci-nnov.ru).

микросекунд) полной информации об изучаемой среде [20].

В данной статье приведены предварительные результаты исследования возможности разработки метода экспресс-анализа воздуха с целью определения изотопного состава паров воды с использованием методов нестационарной спектроскопии субТГц- и ТГц-диапазонов, в которых лежат достаточно интенсивные линии поглощения молекул водяного пара [21, 22]. Особое внимание уделялось методическим вопросам определения фоновой и минимально обнаружимой концентрации паров тяжелой воды в атмосфере в реальном времени.

## 1. Методика эксперимента

Для изучения субТГц- и ТГц-спектров паров воды были использованы спектрометры, работающие в двух различных режимах [23, 24]:

- 1) режим фазовой манипуляции,
- 2) режим быстрого прохождения (fast passage).

Фазоманипулированный спектрометр (ФМС) [23] основан на эффекте взаимодействия фазоманипулированного излучения с резонансно поглощающими молекулами газа, в результате которого происходит периодический процесс наведения и распада макроскопической поляризации молекул. Возникающие в результате этого переходные сигналы регистрируются и накапливаются в приемной части спектрометра. По величине и форме этих сигналов с высокой точностью производится определение концентрации исследуемых компонентов газовой смеси. Спектрометр адаптирован для работы в субТГц-диапазоне частот.

Блок-схема данного спектрометра представлена на рис. 1.

Спектрометр состоит из следующих основных блоков:

- источника излучения, включающего в себя блок лампы обратной волны (ЛОВ) 2-мм диапазона длин волн с мощностью излучения 15 мВт, источника питания ЛОВ и блока фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ) и модуляции;
- микроволнового синтезатора частоты, объединяющего в себя блок микроволнового генератора, блок цифрового синтезатора частоты (ЦСЧ) и блок кварцевого генератора;
- измерительного тракта, состоящего из измерительной ячейки, измерителя давления и силовых цепей – форвакуумного насоса, двух электромагнитных клапанов (ЭМК) и нагревателя;
- источников питания процессора и контроллеров, а также питания электронных схем и силовых цепей;
- приемника спектроскопических сигналов, состоящего из детектора, предусилителя; блоков АЦП, ЦАП;
- устройства управления, включающего в себя процессор, контроллер шины ISA, контроллер индикатора и пульта, пульт управления, порт ввода-вывода RS232 (RS438), контроллер силовых цепей и измерителя давления.

Все электронные схемы ФМС питаются от источников питания  $\pm 15$ ,  $\pm 12$  и  $+5$  В.

Система ФАПЧ использовалась для автоматического контроля частоты ЛОВ и фазового сдвига, регистрации во временной области, усреднения и компьютерной обработки спектроскопического переходного сигнала. Спектрометр мог работать как в сканирующем режиме, так и в качестве Фурье-спектрометра. Одним из наиболее важных преимуществ ФМС являлась возможность кратковременных измерений

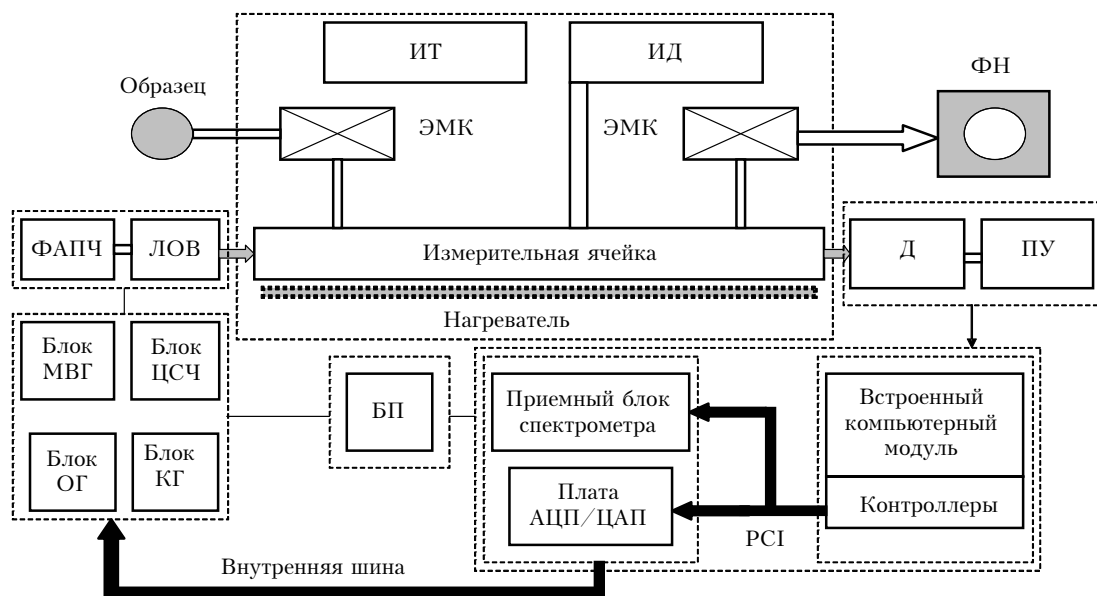


Рис. 1. Блок-схема спектрометра с фазовой манипуляцией воздействующего на газ излучения (115–184 ГГц): ИТ, ИД – измерители температуры и давления соответственно; ФН – форвакуумный насос; Д – детектор; ПУ – предусилитель; МВГ – микроволновый генератор; ОГ – опорный генератор; КГ – кварцевый генератор; БП – блок питания; PCI – шина передачи данных

состава газовых смесей (минимальное время измерений – 1 мкс).

Экспериментальные исследования, проведенные с использованием ФМС, продемонстрировали наилучшее приближение к теоретическому пределу чувствительности (при  $l = 1$  м,  $T_{\text{измер}}/N_{\text{точек}} = 1$  с чувствительность составляла  $5 \cdot 10^{-10}$  см<sup>-1</sup>) [23], высокое частотное и временное разрешение, высокую точность измерений спектроскопических параметров. Точность измерения интенсивности линии поглощения (без предварительной калибровки) была не хуже 5%, а точность установки частоты составляла  $10^{-9}$ .

Измерительная ячейка представляла собой вакуумированную кварцевую трубу с внутренним диаметром 42 мм и длиной  $l = 1$  м с окнами из кварца, расположенными под углом Брюстера к направлению излучения. Отметим, что ячейки этого типа получили широкое распространение в микроволновой спектроскопии из-за невысокого уровня интерференционных помех, низкой химической и сорбционной активности кварца, а также благодаря возможности быстрой и эффективной очистки ячейки при нагревании и прокачке [25]. При этом некоторые потери в результате рассеивания проходящей электромагнитной волны играют скорее положительную роль, уменьшая влияние переотражений между торцами ячейки.

Спектрометр, работающий на эффекте быстрого прохождения [24], включал в себя ТГц-источники излучения, созданные на основе фазово-стабильных генераторов Ганна, работающих в диапазоне частот 89–117 ГГц, с умножителем частоты на квантовой полупроводниковой сверхрешетке GaAs/AlAs с использованием в качестве опорного серийного синтезатора частот диапазона 8–12,5 ГГц (рис. 2).

Мощность излучения на выходе умножителя была не менее 10 мкВт. В предложенной схеме молекулы исследуемого газа взаимодействовали с резонансной ТГц-гармоникой. Приемный блок спектрометра был разработан и создан на основе цифрового рекурсивного фильтра 1-го порядка, собранного на одной микросхеме (фирма ALTERA, США) [24]. Для увеличения мощности резонансной моды и подавления других мод в качестве измерительной ячейки здесь была применена высокодобротная ячейка (резонатор – медные зеркала,  $Q \sim 1000$ ) диаметром 80 мм и длиной 30 см.

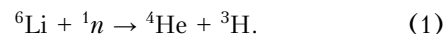
В качестве источников паров воды использовались соединенные с измерительными кюветами герметично закрытые стеклянные сосуды-контейнеры, в которых находились образцы жидкой воды различного изотопического состава.

## 2. Некоторые физико-химические свойства тяжелой и сверхтяжелой воды

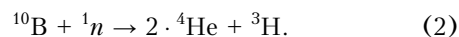
Хорошо известно [26], что наибольшее распространение в природе имеют 9 устойчивых изотопов воды. Основную массу природной воды (99,78%) составляет протиевая вода – H<sub>2</sub><sup>16</sup>O. Тяжелокислородной воды намного меньше: H<sub>2</sub><sup>18</sup>O – 0,20%, H<sub>2</sub><sup>17</sup>O – 0,03%. Содержание тяжелой (дейтериевой) воды D<sub>2</sub><sup>16</sup>O составляет миллионные доли процента, зато воды в форме HD<sup>16</sup>O (иногда ее называют полутяжелой водой) в природных водах содержится уже заметное количество – 0,0149%. Еще реже, чем D<sub>2</sub>O, встречаются радиоактивные изотопы воды, содержащие тритий (T<sub>2</sub><sup>16</sup>O, HT<sup>16</sup>O и др.).

Основные физико-химические свойства H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O и T<sub>2</sub>O приведены в табл. 1.

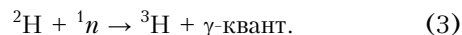
Техногенный тритий возникает при производстве трития для различных целей – термоядерного оружия, гелия-3 и др. согласно реакции [27, 28]:



В обычных реакторах в поле нейтронного излучения <sup>3</sup>H образуется в теплоносителе, в замедлителе нейтронов, в регулирующих борных стержнях и т.д., например



Применение в качестве замедлителя тяжелой воды приводит к резкому увеличению выхода трития за счет реакции с дейтерием:



То есть возможна утечка трития при его производстве из лития, что говорит о производстве оружия и его накоплении в ТВЭЛах в обычных реакторах. Отсюда следует, что при наличии проблем с облученным ядерным топливом или при незаявленной его переработке, в том числе и для извлечения плутония из энергетических или специальных ТВЭЛов, предназначенных для скрытого производства плутония на энергетических реакторах, в атмосфере может увеличиться содержание трития. Вступая в реакцию с атмосферным кислородом, тритий образует сверхтяжелую воду <sup>3</sup>H<sub>2</sub>O, которая, в свою очередь, в результате изотопного обмена с атмосферной водой <sup>1</sup>H<sub>2</sub>O преобразуется в <sup>1</sup>H<sup>3</sup>HO (НТО): H<sub>2</sub>O + T<sub>2</sub>O ↔ 2НТО.

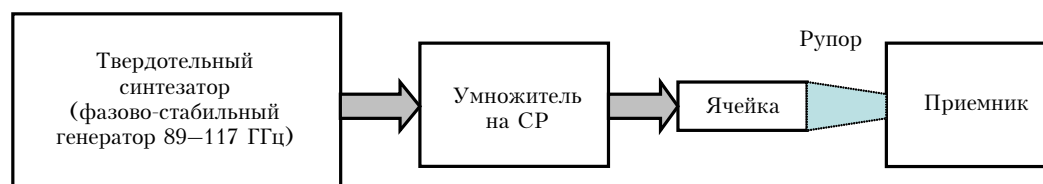


Рис. 2. Блок-схема спектрометра на эффекте быстрого прохождения: СВ – сверхрешетка

Основные физико-химические свойства H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O и T<sub>2</sub>O

Свойство	H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	D <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	T <sub>2</sub> <sup>16</sup> O
Молярная масса $M$ , а.е.м.	18,01528	20,03	22,0315
Плотность (жидкость, 25 °С), кг/м <sup>3</sup>	997,01	1104,44	1213,8
Максимальная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1000,0 (при $T = 3,98$ °С)	1105,9 (при $T = 11,23$ °С)	1215,0 (при $T = 13,4$ °С)
Давление паров, мм рт. ст.	4,58 ( $T = 0$ °С); 12,8 ( $T = 15$ °С); 92,52 ( $T = 50$ °С)	10 ( $T = 13,1$ °С); 100 ( $T = 54,0$ °С)	–
Показатель преломления (20 °С)	1,33335	1,32844	–
Дипольный момент, $D$ ( $3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл · м)	1,84	1,86	–
Энергия разрыва связи, кДж/моль	498,7	508,3	–
Энтальпия образования $\Delta H$ , кДж/моль	–286,2 ( $T = 25$ °С)	–294,6 ( $T = 20$ °С)	–298,7 ( $T = 22$ °С)*
Энергия образования Гиббса $G$ , кДж/моль	–237,24 ( $T = 20$ °С)	–243,48 ( $T = 25$ °С)	–237,3 ( $T = 22$ °С)*
Энтропия образования $S$ , Дж/(моль · К)	70,08	75,9 ( $T = 25$ °С)	–
Удельная теплоемкость, кДж/(К · кг)	4,1868	4,105	–
Молярная теплоемкость $C_p$ , Дж/(моль · К)	75,37(ж)** ( $T = 20$ °С)	84,3 (ж) ( $T = 25$ °С)	–
Точка плавления, °С	0,00	3,81	4,48
Энтальпия плавления $\Delta H_{пл}$ , кДж/моль	6,009	5,301	–
Точка кипения, °С	99,974	101,43	101,51
Энтальпия кипения $\Delta H_{кип}$ , кДж/моль	40,66	45,4	–
Критическое давление, МПа	22,12	21,86	–
Критическая плотность, г/см <sup>3</sup>	0,320	0,363	–
Критическая температура, °С	374,15	370,90	–
Динамическая вязкость (20 °С), пз	0,0101	0,0125	–

\* Оценочные величины; \*\* (ж) – жидкость.

### 3. Результаты и их обсуждение

Были исследованы пары нескольких образцов воды: 1) [H<sub>2</sub>O] – обычная дистиллированная вода; 2) [D<sub>2</sub>O] – тяжелая вода (~ 99,5%); 3) [D<sub>2</sub>O (~ 72%) – H<sub>2</sub>O (28%)]; 4) [D<sub>2</sub>O (~ 51%) – H<sub>2</sub>O (49%)]; 5) [D<sub>2</sub>O (~ 28%) – H<sub>2</sub>O (72%)]; 6) обычная вода – тяжелая вода – сверхтяжелая вода [H<sub>2</sub>O (56%) – D<sub>2</sub>O (~ 43%) – T<sub>2</sub>O] ( $\leq 1\%$ ). При подготовке указанных жидких образцов и их паров в атмосфере учитывались свойства изотопомеров воды (см. табл. 1).

Экспериментальные исследования изотопического состава паров воды в атмосферном воздухе проводились в несколько этапов.

На первом этапе в субТГц-диапазоне частот измерялись коэффициенты поглощения паров тяжелой воды D<sub>2</sub>O 99,5%-й концентрации и HDO, полученной в результате испарения смеси D<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>O  $\approx 1 : 1$ . Для того чтобы давление D<sub>2</sub>O и HDO в ячейке оставалось постоянным и равным рабочему давлению метода  $\sim 5 \cdot 10^{-2}$  торр, а также для исключения влияния стенок измерительной ячейки шел процесс непрерывной откачки и напуска паров тяжелой воды в течение всех измерений. Далее частота излучения настраивалась в резонанс с собственной частотой переходов в молекулах газа, после чего осуществлялось измерение коэффициента поглощения. По результатам этих измерений была проведена калибров-

ка спектрометра и получено хорошее согласие между экспериментальными и известными из литературы [29, 30] значениями коэффициента поглощения паров HDO для наиболее интенсивных линий поглощения.

В табл. 2 и 3 представлены параметры линий поглощения молекул D<sub>2</sub>O и HDO в субТГц-диапазоне частот.

Второй этап эксперимента был посвящен определению фонового содержания HDO в атмосфере, а также анализу атмосферного воздуха с повышенным содержанием HDO, образец которого моделировался в отдельном контейнере при смешивании паров тяжелой воды с воздухом. Для этого осуществлялся процесс непрерывной прокачки воздуха через объем

Таблица 2

Параметры линий поглощения D<sub>2</sub>O в субТГц-диапазоне частот

$\nu$ , МГц	$\gamma_{max}$ , см <sup>-1</sup>	$E_{low}$ , см <sup>-1</sup>	$J', K'_{-1}, K'_1$	$J, K_{-1}, K_1$
120183,28	0,00016	790,8207138	11 2 10 10	3 7
136629,29	$4,05 \cdot 10^{-7}$	1981,8931	12 11 2 13	10 3
136629,41	$8,09 \cdot 10^{-7}$	1981,893115	12 11 1 13	10 4
145134,8	$9,65 \cdot 10^{-6}$	1377,9458	10 9 2 11	8 3
145143,82	$1,93 \cdot 10^{-5}$	1377,9455	10 9 1 11	8 4
151710,4	0,0046	112,2516	4 1 4 3	2 1
156340,7	$5,16 \cdot 10^{-6}$	1667,2599	11 10 2 12	9 3
156341,77	$2,58 \cdot 10^{-6}$	1667,2599	11 10 1 12	9 4

Таблица 3

Параметры линий поглощения HDO в субТГц-диапазоне частот

$\nu$ , МГц	$\gamma_{\max}$ , $\text{см}^{-1}$	$E_{\text{low}}$ , $\text{см}^{-1}$	$J', K'_{-1}, K'_1$	$J, K_{-1}, K_1$
127534,19	$3,56984 \cdot 10^{-5}$	469,6635	7 1 6 6	3 3
132849,64	$7,65682 \cdot 10^{-7}$	2354,2775	14 7 8 13	8 5
133823,15	$7,77049 \cdot 10^{-7}$	2354,2772	14 7 7 13	8 6
134770,22	0,000155686	1106,2641	10 4 6 10	4 7
138530,57	0,003921464	303,9947	6 1 6 5	2 3
143727,21	0,007756186	217,0418	4 2 2 4	2 3
151616,19	0,001995024	576,9045	7 3 4 7	3 5
157404,14	$4,51802\text{E} \cdot 10^{-8}$	2920,8021	17 6 11 17	6 12
160329,46	0,00015767	1239,0891	9 6 4 10	5 5
169246,05	0,000175731	1238,7943	9 6 3 10	5 6

Примечание.  $\nu$  – частота перехода;  $\gamma_{\max}$  – коэффициент поглощения в максимуме линии;  $E_{\text{low}}$  – энергия нижнего уровня;  $J', K'_{-1}, K'_1, J, K_{-1}, K_1$  – квантовые числа, характеризующие верхний и нижний уровни, участвующие в переходе.

измерительной ячейки. При этом, как и в случае измерения коэффициента поглощения паров тяжелой воды, давление воздушной смеси в ячейке оставалось

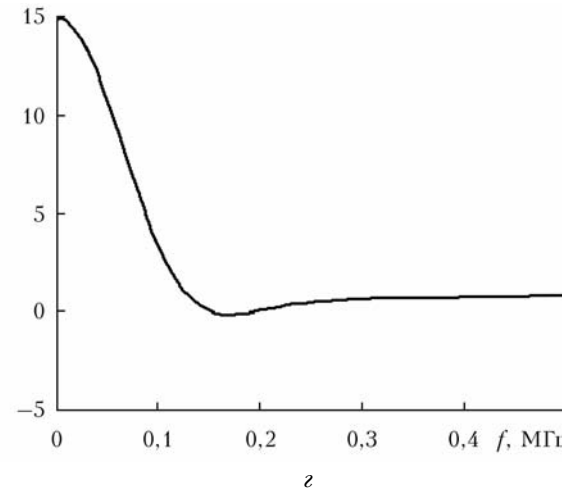
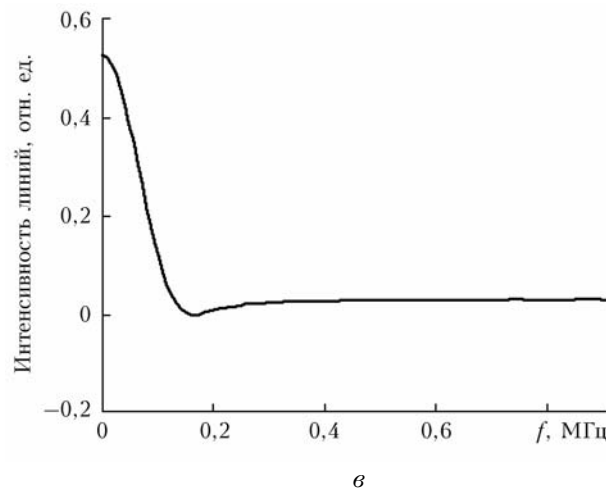
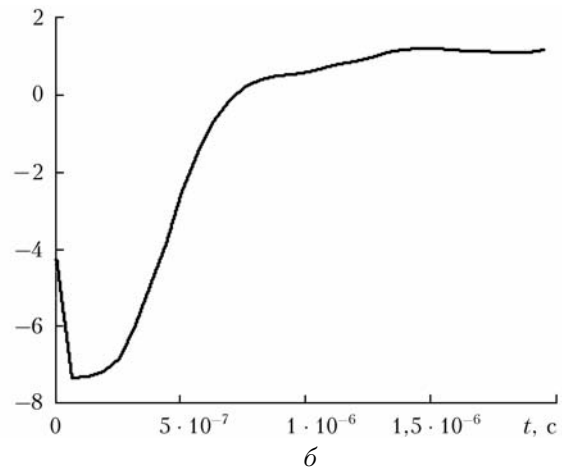
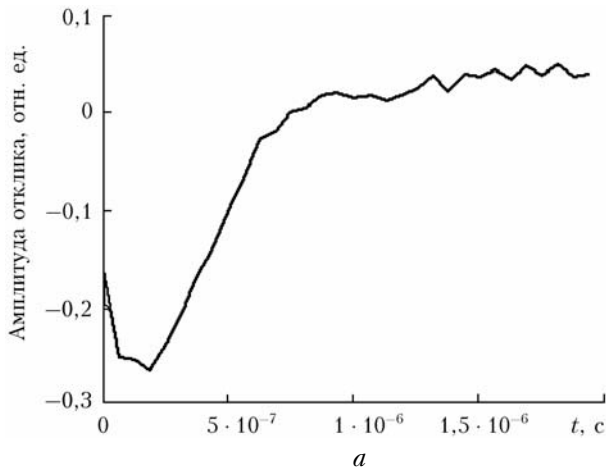


Рис. 3. Вид откликов ФМС при нормальном (а) и повышенном (б) содержании HDO в воздухе и их Фурье-образы (в, з) соответственно

постоянным и составляло  $\sim 5 \cdot 10^{-2}$  торр. Измерения проводились на частотах 143727,21 и 151616,19 МГц. Выбор таких линий связан с тем, что они являются изолированными и обладают достаточно высокой интенсивностью в субТГц-спектре. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 3 и в табл. 4.

Таблица 4

Результаты эксперимента по определению фонового содержания HDO в атмосфере

Частота, МГц	$I_1$ , $\text{см}^{-1}$	$I_2$ , $\text{см}^{-1}$	$n_2$ , %	$I_3$ , $\text{см}^{-1}$	$n_3$ , %
143727,21	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,0023	$1,65 \cdot 10^{-5}$	0,021
151616,19	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	0,0042	$5,75 \cdot 10^{-6}$	0,030

Примечание.  $I_1$  – интенсивность при 100% HDO;  $I_2$  – интенсивность фонового содержания;  $I_3$  – интенсивность при повышенном содержании HDO;  $n_2$  – концентрация фонового содержания HDO;  $n_3$  – концентрация при повышенном содержании HDO.

Из данных табл. 4 следует, что усредненная концентрация фонового содержания HDO в атмосфере составляет 0,00325% об., что соответствует величине

$\approx 30$  ppm (по данным [26, 31, 32], а также нашим оценкам, содержание HDO в атмосфере в зависимости от влажности, широты и др. варьируется от нескольких до 50–60 ppm). То есть данное значение является отправной точкой при проведении экспресс-анализа атмосферного воздуха с повышенным содержанием HDO. Проведенные оценки показали: использование ФМС субТГц-диапазона позволяет определять превышение над фоновым содержанием HDO на уровне 8–10%, что соответствует превышающей концентрации на уровне 1–2 ppm.

На третьем этапе исследований были получены субТГц- и ТГц-спектры изотопозамещенных молекул воды с использованием упомянутых выше образцов в диапазонах 115–184 и 550–800 ГГц. В качестве примера на рис. 4 приведен характерный участок субТГц-спектра паров воды (образец № 4) в области 138–152 ГГц.

Здесь необходимо отметить, что в субТГц-спектрах паров воды (образцы № 3–5) наблюдались линии, которые отсутствуют в базах данных [29, 30] для изотопных модификаций молекул водяного пара. Эти линии на рис. 4 отмечены знаком вопроса.

На рис. 5 представлен участок ТГц-спектра паров воды (образец № 4) в области 555–561 ГГц, в котором наблюдаются линии трех изотопных модификаций молекул воды – H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O и HDO. Сравнение полученных нами спектральных данных с результатами работ [33–35] выявило хорошее согласие при определении частотного положения наблюдаемых в этом диапазоне линий поглощения водяного пара.

Анализ совокупности полученных спектральных данных показал, что для экспресс-диагностики изотопозамещенных молекул воды в атмосфере более предпочтительным является субТГц-диапазон, поскольку интенсивность линий в субТГц-спектрах в несколько

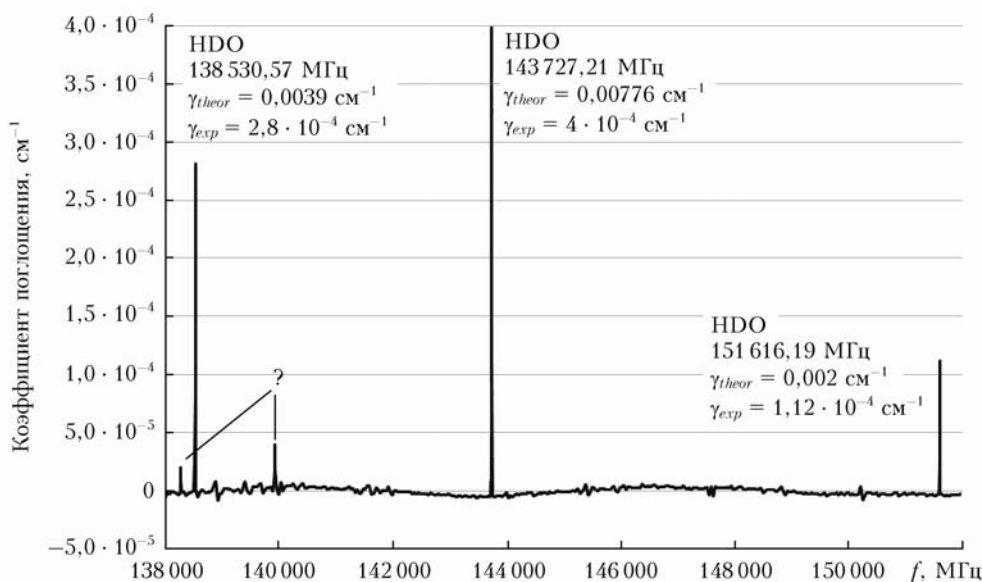


Рис. 4. Участок субТГц-спектра поглощения HDO в диапазоне 138–152 ГГц

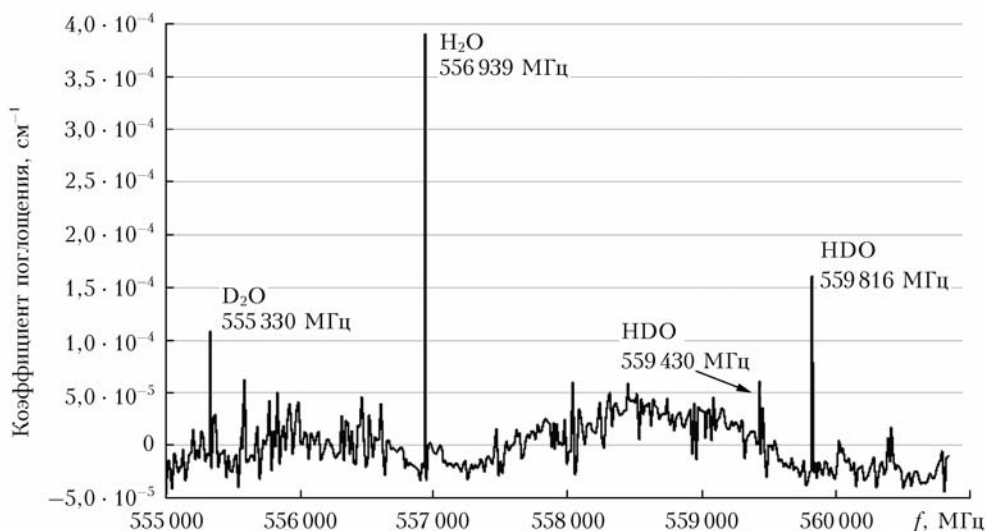


Рис. 5. Участок ТГц-спектра паров воды в области 555–561 ГГц

раз больше по сравнению с соответствующими величинами в ТГц-спектрах.

В процессе регистрации спектров с использованием образца № 6 было обнаружено, что как в субТГц-, так и в ТГц-спектрах имеются линии, которые по частотному положению и интенсивностям не могут быть отнесены к переходам  $H_2^{16}O$ ,  $H_2^{18}O$ ,  $D_2^{16}O$ ,  $HD^{16}O$  и  $HD^{18}O$ . Как и в случае диодной лазерной спектроскопии изотопных модификаций молекул водяного пара [17, 36, 37], было сделано предположение, что эти «лишние» линии могут принадлежать переходам молекул НТО. Не исключено, что появление указанных линий может быть связано с переходами молекул  $HD^{17}O$ ,  $D_2^{17}O$ ,  $D_2^{18}O$  в основных состояниях и молекул  $D_2^{16}O$ ,  $D_2^{18}O$ ,  $HD^{16}O$  и  $HD^{18}O$  в возбужденных состояниях.

Однако для подтверждения этих предположений необходимы дополнительные эксперименты с использованием широкодиапазонных сканирующих ТГц-спектрометров, а также привлечение совокупности теоретических методов расчета, например метода функционала плотности и гибридных методов квантовой механики/молекулярной механики [38].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что использование нестационарной спектроскопии субТГц- и ТГц-диапазонов позволяет проводить экспресс-анализ изотопного состава атмосферной воды на уровне  $10^{-4}$  –  $10^{-5}\%$  об. в режиме реального времени ( $10^{-6}$  с). Величины измеряемых концентраций, полученные для исследованных молекул тяжелой и полутяжелой воды, являются приемлемыми для мониторинга атмосферы вблизи объектов атомной промышленности [6, 8, 11].

Привлечение новых аппаратных решений, в частности источников субТГц- и ТГц-излучения на основе квантово-каскадных лазеров [39] и высокочувствительных приемников на основе болометров на горячих электронах [40, 41], даст возможность создания высокочувствительного малогабаритного мобильного устройства для экспресс-анализа изотопного состава атмосферной воды, необходимого не только для получения сведений о несанкционированной МАГАТЭ деятельности с использованием радиоактивных материалов, но и для нужд экологических служб РФ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 10-08-01124-а.

1. *Industrial ecology and global change* / Eds. R. Socolow, C. Andrews, F. Berkhout, V. Thomas. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 530 p.
2. *Ponomarev-Stepnoi N.N., Kuznetsov V.V., Gagarinskii A.Y., Moniz E.J., Gottemoeller R., Poneman D.* The Future of Nuclear Power: Energy, Ecology, and Safety // *Atomic Energy*. 2002. V. 93, N 5. P. 855–865.
3. *Безопасность и экология*. Официальный сайт ФГУП концерна «Росэнергоатом»: <http://www.rosenergoatom.ru/rus/safety-and-ecology/>
4. *Василенко О.И.* Радиационная экология. М.: Медицина, 2004. 216 с.
5. *Надеждинский А.И., Набиев Ш.Ш., Григорьев Г.Ю., Вязов И.Е., Малюгин С.Л., Пономарев Ю.Н., Понуровский Я.Я., Ставровский Д.Б., Болясов Д.А.* Экспресс-методы измерения степени обогащения гексафторида урана и следовых количеств  $UF_6$  и  $HF$  в атмосфере на основе диодных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазона // *Оптика атмосф. и океана*. 2005. Т. 18, № 9. С. 797–806.

6. *Галкин Б.Я., Геденов Л.И., Демидович Н.Н.* Выброс в атмосферу летучих продуктов деления при работе АЭС и установок регенерации отработавшего топлива и перспективы их улавливания // *Атом. энергия*. 1978. Т. 44, вып. 2. С. 145–149.
7. *Marshall V.C.* Major Chemical Hazards. Chichester: Ellis Horwood Ltd., 1987. 672 p.
8. *Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н.* Спектрохимические аспекты дистанционного лазерного контроля аварийных выбросов на объектах ядерного топливного цикла // *Оптика атмосф. и океана*. 1998. Т. 11, № 12. С. 1274–1280.
9. *Nuclear Security: Global Directions for the Future*. L.: IAEA, 2006. 326 p.
10. *Изотопы*. Свойства, получение, применение. В 2 т. / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: Физматлит, 2005. Т. 1. 598 с.; Т. 2. 728 с.
11. *Григорьев Г.Ю., Малюгин С.Л., Набиев Ш.Ш., Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Суханова М.А.* О возможности использования лазерно-спектральных методов для контроля за выбросами опасных веществ на объектах ЯТЦ // *Атом. энергия*. 2008. Т. 105, вып. 4. С. 217–225.
12. *Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Жаворонкова Н.Г.* Физико-химические методы анализа изотопов и особо чистых веществ. М.: РХТУ, 2002. 189 с.
13. *Барбалат Ю.А., Калинин И.П., Мосичев В.И., Сайдов Г.В., Свердлов О.В.* Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Часть III / Под общ. ред. И.П. Калинкина. СПб.: Изд-во «Профессионал», 2004. 692 с.
14. *Tritium Handling and Safe Storage*. DOE Handbook (DOE-HDBK-1129-2008). Washington, D.C.: U.S. Department of Energy, 2008. 343 p.
15. *Беловодский Л.Ф., Гаевой В.К., Гришмановский В.И.* Тритий. М.: Энергоатомиздат, 1985. 247 с.
16. *Grigoriev G., Nabiev Sh., Nadezhdinskii A., Ponurovskii Ya., Stavrovskii D.* Diode laser spectroscopy of water isotopomers in near IR // *Abstr. of Papers 7-th Int. Conf. on Tunable Diode Laser Spectroscopy*. Zermatt. 2009. P. 27.
17. *Григорьев Г.Ю., Набиев Ш.Ш., Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Ставровский Д.Б.* Диодная лазерная спектроскопия паров тяжелой и сверхтяжелой воды в ближнем ИК-диапазоне // Тез. докл. XXIV съезда по спектроскопии. Москва–Троицк, 2010. С. 70–71.
18. *Sensing with Terahertz Radiation* / Ed. D. Mittleman. Heidelberg: Springer, 2002. 337 p.
19. *Terahertz Spectroscopy: Principles and Applications* / Ed. S. Dexheimer. N.Y.: CRC, 2007. 360 p.
20. *Yun-Shik Lee*. Principles of Terahertz Science and Technology. Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. 340 p.
21. *Exter M., Fattinger C., Grischkowsky D.* Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor // *Opt. Lett.* 1989. V. 14, N 20. P. 1128–1130.
22. *Xin X., Altan H., Saint A., Matten D., Alfano R.R.* Terahertz absorption spectrum of *para* and *ortho* water vapors at different humidities at room temperature // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100, N 9. P. 094905.
23. *Vaks V.L., Brailovsky A.B., Khodos V.V.* Millimeter Range Spectrometer with Phase Switching—Novel Method for Reaching of the Top Sensitivity // *Infrared & Millimeter Waves*. 1999. V. 20, N 5. P. 883–896.

24. Вакс В.Л., Панин А.Н., Басов С.А., Иллюк А.В., Приползин С.И., Павельев Д.Г., Кошуринов Ю.И. Нестационарная спектроскопия диапазона частот 1–2,5 ТГц на твердотельных устройствах // Изв. вузов. Радиофиз. 2009. Т. 52, № 7. С. 569–575.
25. Вакс В.Л., Домрачева Е.Г., Никифоров С.Д., Собакинская Е.А., Черняева М.Б. Применение микроволновой нестационарной спектроскопии для неинвазивной медицинской диагностики // Изв. вузов. Радиофиз. 2008. Т. 51, № 6. С. 490–498.
26. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. 2-nd edn. N.Y.: Wiley-Interscience, 2006. 1232 p.
27. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: Энергоатомиздат, 1987. 455 с.
28. Эванс Э. Третий и его соединения / Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1970. 309 с.
29. <http://spec.jpl.nasa.gov/ftp/pub/catalog/catform.html>
30. *Advances in Chemical Physics*. V. 141 / Ed. S.A. Rice. N.Y.: Wiley-Interscience, 2009. 563 p.
31. Топтыгин А.Ю., Грибанов К.Г., Захаров В.И., Касаи Я., Кагава А., Мураяма Я., Имасу Р., Шмидт Г.А., Хоффманн Г., Жузель Ж. Определение вертикального профиля НДО/Н<sub>2</sub>O из спектров пропускания атмосферы высокого разрешения // Оптика атмосф. и океана. 2007. Т. 20, № 3. С. 247–252.
32. Herbin H., Hurtmans D., Clerbaux C., Clarisse L., Coheur P.-F. H<sub>2</sub><sup>16</sup>O and HDO measurements with IASI/MetOp // *Atmos. Chem. Phys.* 2009. V. 9. P. 9433–9447.
33. Brinken S., Müller H.S.P., Endres C.P., Giesen T.F., Mäder H., Pearson J.C., Drouin B.J. Measurements and Analysis of High Resolution Terahertz Spectra of Water // Proc. of the 231-st Sympos. of the Int. Astronomical Union held in Pacific Grove. California, USA. 2005. P. 134.
34. Yu B.L., Yang Y., Zeng F., Xin X., Alfano R.R. Terahertz absorption spectrum of D<sub>2</sub>O vapor // *Opt. Commun.* 2006. V. 258, N 2. P. 256–263.
35. Brinken S., Müller H.S.P., Endres C.P., Lewen F., Giesen T.F., Drouin B.J., Pearson J.C., Mäder H. High resolution rotational spectroscopy on D<sub>2</sub>O up to 2.7 THz in its ground and first excited vibrational bending states // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. P. 2103–2112.
36. Grigoriev G., Jo J., Nabiev Sh., Nadezhdinskii A., Ponurovskii Ya., Rohatgi U., Stavrovskii D. HTO detection using TDLS // Abstr. of papers 7-th Int. Conf. on Tunable Diode Laser Spectroscopy (TDLS-2009). Zermatt, Switzerland. 2009. P. 107.
37. Grigoriev G.Yu., Nabiev Sh.Sh., Nadezhdinskii A.I., Ponurovskii Ya.Ya., Stavrovskii D.B. Diode laser spectroscopy of heavy and super-heavy water vapors in the near-IR range // Proc. of Int. Workshop on Non-Proliferation and Nuclear Materials. Obninsk, Moscow Region. 2009. P. 46–48.
38. *Combining Quantum Mechanics and Molecular Mechanics. Some Recent Progresses in QM/MM Methods* / Eds. S. Canuto, J.R. Sabin. N.Y.: Academic Press, 2010. 432 p.
39. Belkin M.A., Wang Q.J., Pflugl C., Belyanin A., Khanna S.P., Davies A.G., Linfield E.H., Capasso F. High-Temperature Operation of Terahertz Quantum Cascade Laser Sources // *IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electron.* 2009. V. 15. P. 952–967.
40. Гольцман Г.Н., Лудков Д.Н. Сверхпроводниковые смесители на горячих электронах терагерцового диапазона и их применение в радиоастрономии // Изв. вузов. Радиофиз. 2003. Т. 46, № 8–9. С. 671–686.
41. Chen J., Kang L., Jin B.B., Xu W.W., Wu P.H., Zhang W., Jiang L., Li N., Shi S.C., Gol'tsman G.N. Properties of Terahertz Superconducting Hot Electron Bolometer Mixers // *Terahertz Sci. and Technol.* 2008. V. 1, N 1. P. 37–41.

*Sh.Sh. Nabiev, V.L. Vaks, E.G. Domracheva, L.A. Palkina, S.I. Pripolzin, E.A. Sobakinskaya, M.B. Chernyaeva. Express-analysis of water isotopomers in the atmosphere with the use of methods of non-stationary subterahertz and terahertz spectroscopy.*

The preliminary results on investigating the possibility of developing the method of air express analysis for detecting the isotopic composition of atmospheric water vapors with using the subterahertz and terahertz non-stationary spectroscopy methods are presented. The methodic approaches of detecting the background and minimal detected concentrations of heavy water in the atmosphere in the real time mode are attended.