

중중 한 물질내의 여러 동위원소의 양을 측정하는 것이 필요할 때가 있다. 동위원소는 같은 화학 원소의 상이한 핵이며, 상이한 핵 질량을 갖고 있다. 예를 들면, 자연 발생의 탄소는 주로 ^{12}C , 즉 12원자 질량 단위(atomic mass unit : AMU)의 원자량을 갖는 탄소로 구성되며, 각각 13 및 14 AMU의 원자질량을 가지는 소량의 ^{13}C 및 ^{14}C 동위원소를 포함한다. ^{12}C 및 ^{13}C 동위원소는 안정하지만, 반면에 ^{14}C 동위원소는 방사성이며, 시간이 경과함에 따라 자발적으로 다른 원소로 붕괴된다. 소위 '탄소 연대 측정법(carbon dating)'에서는, 시료의 연대 지표를 얻기 위해 시료의 $^{14}\text{C} : ^{12}\text{C}$ 의 비를 측정한다. 많은 생물학적 및 화학적 테스트에서도 ^{14}C 와 같은 방사성 추적자를 사용한다. 즉, 살아 있는 유기체와 같은 생물학적 또는 화학적 계와 상호작용하는 탄소-함유 화합물을 자연 발생의 탄소 대신에 ^{14}C 를 사용하여 제조함으로써, 그 화합물을 ^{14}C 로 표지시킨다(labelled 또는 tagged). 그 후 상기 표지된 화합물에 생물학적 시료를 노출시켜서 그 시료가 표지된 화합물과 상호작용하게 한다. 이 상호작용은 관심의 생물학적 상호작용과 직접적으로 관계되는 양으로, 표지된 화합물에서 유래된 ^{14}C 가 혼입된 테스트 시료 또는 피분석물(analyte)을 산출시킨다. 예를 들면, 방사선 면역 분석 시험(radio immunoassay test)에서는, 생물학적 시료에 있는 특정 항체의 양을, 항체와 화학적으로 결합하게 만든 ^{14}C -표지 항원에 시료를 노출시켜 측정할 수 있다. 그 시료에 의해 포획된 항원의 양, 즉 시료에 의해 포획된 ^{14}C 의 양은 시료에 있는 항체의 양의 측정치를 나타낸다. 다른 테스트에서는, 시료가 생물학적 시료에 의해 분비되거나 발산된 물질일 수 있다. 예를 들면, ^{14}C -표지된 요소를 사람과 같은 살아있는 포유류 시험 대상에 투여할 수 있다. 특정 세균이 시험 대상의 장관내에 존재한다면, 시험 대상의 호흡에서 발산되는 이산화탄소는 요소에 혼입되어 있는 표지 동위원소를 포함할 것이다. 그러므로, 그러한 세균을 시험 대상의 호흡에서 $^{14}\text{C} : ^{12}\text{C}$ 의 비를 모니터함으로써 확인할 수 있다.

^{14}C 은 이러한 테스트 및 기타 다른 테스트에서 표지 동위원소로서 통상적으로 사용되는데, 그 이유는 ^{14}C 가 붕괴될 때 발산하는 방사능을 모니터함으로써 확인할 수 있기 때문이다. 그 모니터는 비교적 간단한 기기를 사용하여 수행할 수 있다. 그러나, 방사성 물질의 사용은 바람직하지 않으며, 그러한 방사성 물질은 본래 불안정하다. 게다가, 그 특성을 이용한 추적자 연구에 사용되는 방사성 재료의 양은 일반적으로 적지만, 안전 및 보건 문제와 관련하여 어떤 방사성 재료도 바람직하지 않다. 이론상, 직접적으로 유사한 추적자 연구를 ^{14}C 대신에, 표지 동위원소로서 안정하고 희귀한 ^{13}C 을 사용하여 수행할 수도 있다. 그러나, 샘플내의 ^{13}C 의 양 또는 $^{13}\text{C} : ^{12}\text{C}$ 의 비를 측정하는 것은 어렵다. 그 측정방법은 지금까지 일반적으로 질량 분광계를 사용하여 수행되어 왔다. 그러나, 질량 분광법과 연관된 비용과 복잡성은 중대한 결점이다. 게다가 질량 분광법은 특정 상황에서는 사용할 수 없다. 즉, 질량 분광법은 같은 질량을 가지는 상이한 화학종을 서로 구별할 수 없다. 따라서, 관심의 화학종과 동일한 질량을 가지는 자연원자, 분자 및 라디칼을 제거하기 위해서는 큰 주의를 기울여야만 한다. 결과적으로, 피분석물중에 존재하는 탄소 동위원소의 양을 측정하는 개선된 방법에 대한 필요성이 절실했다.

또한, 이에 대응하는 피분석물중에 존재하는 다른 원소들의 동위원소 양을 측정하는 개선된 방법에 대한 필요성도 요구되었다. 예를 들면, 드물지만 안정한 산소 동위원소 ^{18}O 의 양 및/또는 $^{18}\text{O} : ^{16}\text{O}$ 의 비를 측정하는 방법이 매우 필요로 되었다. 이러한 필요성은 통상의 물 분자(H_2O)가 본질적으로 ^{18}O 원자와 같은 질량(18 AMU)을 가지기 때문에 특히 절실하다. 질량 분광분석법에 의해 극소량의 물을 함유하는 샘플의 $^{18}\text{O} : ^{16}\text{O}$ 비를 측정하는 것은 보통 비현실적이며, $^{18}\text{O} : ^{16}\text{O}$ 비가 작은 경우에는 특히 더욱 더 불가능하다. ^{18}O 신호는 샘플내의 물에서 생기는 신호에 의해 간단히 전복된다. 이런 이유에서 명백하게도, ^{18}O 는 화학적 및 생물학적 연구에 추적자로서 널리 사용되지 못했다. 다른 원소와 관련하여 유사한 필요성이 요구되었다.

분광 기술에 의해, 즉 가해진 복사 에너지에 대한 샘플의 응답을 측정함으로써 샘플 내의 동위원소의 양을 측정하기 위한 여러 시도들이 이루어져 왔다. 상이한 동위 원소들의 원자의 에너지 흡수 스펙트럼이 서로 다르다는 것은 오래전에 알려졌으며, 피분석물의 동위원소 조성을 모니터하기 위해 이 차이점들을 이용하기 위한 약간의 연구들이 이루어진 바 있다. 참고 문헌[Lee, High Resolution Infrared Diode Laser Spectroscopy for Isotope Analysis-Measurement of Isotopic Carbon monoxide, Applied Physics Letters, 48(10), March 10, 1986, pp 619-621]에 기술된 바에 의하면, 조정 가능한 다이오드 레이저에서 나온 광 비임은 일산화탄소 샘플을 통해 광감지기로 향하게 된다. 그 레이저는 연속해서 다른 파장으로 조정된다. 그러한 파장은 각각 산소의 특정 동위 원소를 함유하는 일산화탄소 분자의 바닥 상태 흡수 파장에 해당한다. 흡수된 광의 양 및 따라서 이들 각 파장에서 감지된 광의 양은 일산화탄소에 존재하는 특정 산소 동위원소의 양과 관련된다. 그렇지만, 이 시스템은 복잡하고 고도로 민감한 기계 장치를 필요로 한다. CO의 상이한 동위원소의 유형에 의해 흡수된 파장은 서로 극히 유사하여, 2119.581 내지 2120.235 cm^{-1} 의 범위에 있다. 이 범위내에서 정확한 조정성을 제공하기 위해 소위 양자 웰(quantum well) 다이오드 레이저가 이용된다. 그러한 레이저는 액체 질소 온도에서 작동되어야 하고, 매우 약한 신호만을 제공하며, 따라서 크고 복잡한 액체 질소 냉각 광 감지기를 필요로 한다. 따라서, 이 방법은 널리 이용되지 못했다.

참고 문헌[Keller et al, Optogalvanic Spectroscopy in a Uranium Hollow Cathode Discharge, Opt Soc. Am. Vol 69, No.5, May 1979, pp.738-742]에는 하나의 분광법이 개시되어 있는데, 이 방법에서는 우라늄 금속이 중공의 음극 방전관내에서 방전분패(sputter)된다. 이리하여 그 방전관은 바닥 상태, 즉 들뜨지 않는 상태에서 방전분패된 우라늄 원자를 포함한다. 이 전기 방전관은 여러 과정에서 레이저에 의해 방사선 조사(irradiation)된다. 레이저광과 방전관사이의 상호작용은 소위 오토갈바니(optogalvanic)효과, 즉 방사선 조사시의 상기 방전관의 전기 임피던스의 변화를 모니터함으로써 모니터된다. ^{238}U 원자의 소위 '초

미세(hyperfine)' 흡수 파장의 광에 의해 생성된 옴토갈바니 효과는 ^{235}U 의 초미세 흡수 파장에서의 옴토갈바니 효과와 비교된다. 이것은 동위원소비 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 의 측정값을 제공한다. 일반적으로 유사한 시도가 참고 문헌[Gagne et al. Effect Optogalvanique Dans Une Decharge a Cathode Creuse; Mechanisme et Dosage Isotopique de l'uranium, Journal de Physique, C7, No. 11, Vol. 44, pp. C7-355 내지 C7-369(November, 1983)]에 기술되어 있다.

구리 동위원소 ^{63}Cu 및 ^{65}Cu 의 분석에 관한 또다른 유사한 시도가 참고 문헌[Tong, New Laser Spectroscopic Technique for Stable-isotope Radio Analysis, PhD.. thesis, Iowa State University, Ames, Iowa December 1984, U.S DOE report IS-T-1156]에 개시되어 있다. 이 논문은 구리 원자를 함유하는 전기 방전관에서 광흡수의 초미세 스펙트럼 성분을 모니터하기 위해 옴토갈바니 효과를 사용한다. 이 시도는 ^{63}Cu 및 ^{65}Cu 성분의 추정치를 얻기 위해 계속적인 데콘볼루션(deconvolution) 단계를 필요로 한다. Tong은 그 방법이 예를 들면, 구리의 대사를 연구하기 위한 추적자로서 안정한 구리 동위원소를 사용하여 구리게 추적자 연구와 관련하여 사용될 수 있음을 제안한다. 이 때, 구리 원자의 바닥 상태에서부터의 전이(transition)가 이용되었다. 상기 참고 문헌은 또한 바닥 상태와 마찬가지로 여기 상태에서부터 생기는 원자 전이시의 옴토갈바니 효과를 관측하는 것이 가능함을 언급하고 있으나, 이것은 '최소의 스펙트럼 간섭'이 있는 적당한 여기(excitation) 파장'을 선택하도록 함을 단순히 암시하고 있다. 그러나, 금속 원자의 초미세 흡수량을 모니터하기 위한 시도는 심각한 결점에 직면한다. 여러 가지 동위원소의 초미세 스펙트럼은 매우 가까운 흡수 파장 및 중첩되는 흡수 파장을 포함하여, 복잡한 장치 및 수학적 데콘볼루션 방법이 피분석물중에 존재하는 상이한 동위원소에 의한 흡수량에 기인하는 효과를 분리하기 위해 필요하게 한다.

에어로다인 리서치 인코퍼레이티드[Aerodyne Research, Inc. 제목 : '탄소-13동위 원소 분석기', NSF 등록 번호 ISI 88-60778, Abstracts of Phase I Awards, NSF Small Business Innovation Research Program(SBIR) 1989, National Science Foundation, November 1989]에 의한 등록 출원의 공고된 요약서에는 일산화탄소의 $^{13}\text{C} : ^{12}\text{C}$ 동위원소비를 측정하기 위한 계획적인 시도가 기술되어 있는데, 그 측정에는 CO 플라스마의 방출 스펙트럼을 형상화하고, 소위 '스펙트럼 처리 연산방식(spectral processing algorithms)'을 적용하여 여러 공급원에서 생기는 간섭 현상을 억압시키므로써 이루어진다. 이 시도는 널리 받아들여지지 않았다.

이리하여, 지금까지 당분야의 이러한 노력에도 불구하고, 동위원소 분석의 개량된 방법에 대한 중대하고 시도되지 않은 필요성이 여전히 존재해왔다. 특히, 상대적으로 낮은 원자번호의 원소(예 : 탄소, 질소, 산소 및 수소)에 적용가능한 개량된 방법 및 장치에 관한 필요성이 절실했다.

본 발명은 이러한 필요성에 대해 언급한다.

본 발명의 한가지 측면은 복수의 상이한 동위원소를 혼합한 동위원소 보유종을 포함하는 피분석물의 동위원소 조성을 결정하기 위한 방법을 제공한다. 본 발명의 이 측면에 따른 방법은 피분석물내의 적어도 약간의 동위원소 보유종이 여기 상태에서 존재하도록 하는 조건하에 있는 피분석물을 제공하는 단계를 포함한다. 이들 여기 상태에서는, 적어도 약간의 전자들은 동위원소 보유종의 바닥상태 즉 정상상태에서 차지되는 에너지 준위보다 더 높은 에너지 준위에 있다. 그러한 각각의 여기 상태에 대한 전이 에너지들이 존재한다. 그러한 각각의 전이 에너지는 여기 상태에서부터 더 낮은 상태로의 전이시에 방출되는 에너지 또는 여기 상태에서부터 훨씬 더 높은 에너지의 여기 상태로의 전이시에 흡수되는 에너지에 해당한다. 그 전이 에너지들은 상이한 동위원소를 혼합한 동위원소 보유종들에 대해서는 상이하다. 상기 방법은 또한 여러 동위원소를 포함하는 여기 동위원소 보유종의 전이 에너지에 대응하는 복수의 파장에서 피분석물에 광과 같은 전자기 복사를 가하는 단계를 포함한다. 즉, 가해진 광의 파장은, 그러한 한 파장에서, 가해진 광의 각각의 광자가 하나의 동위원소를 포함하는 여기 상태종의 전이에너지와 동일한 에너지를 가지며, 반면에 다른 가해진 파장에서는, 각각의 광자가 또 다른 동위원소를 포함하는 여기 상태종의 전이 에너지와 동일한 에너지를 가지도록 선택한다. 따라서, 각 가해진 파장의 광은 실제로 하나의 동위원소를 포함하는 종과만 상호작용할 것이다. 상기 방법은 또한 가해진 파장의 각각에 대한 피분석물의 응답의 크기를 결정하기 위해, 가해진 복사에 대한 그러한 응답을 모니터하는 단계를 포함한다.

가장 바람직하게는, 피분석물에 혼합되어 있는 동위원소 보유종은 분자 및 다원자 이온과 같은 다원자 성분이다. 그 다원자 종들은 분명하고 잘 분리된 전이 에너지를 갖는다. 복사는 문제의 특정 전이 에너지로 고정시킨 레이저에 의해 생성될 수 있다. 특히 바람직한 장치에서는, 복사를 가하는 단계가 동위원소 보유종을 함유한 하나 이상의 레이저용 매질(lasing medium)을 지닌 하나 이상의 레이저를 작동시키는 단계를 포함한다. 그 레이저(들)은 동위원소 보유종의 전이 파장으로 본래 고정되어 있을 것이다. 특히 바람직한 방법에서는, 광이 복수의 상이한 동위원소를 가지는 동위원소 보유종을 포함하는 단일 레이저용 매질을 가지는 단일의 레이저를 작동시킴으로써 가해지며, 이 단일의 레이저는 다른 전이 에너지에 대응하는 상이한 파장을 연속적으로 방출하도록 작동된다. 예를 들면, 피분석물의 동위원소 보유종은 상이한 탄소 동위원소를 포함하는 CO_2 분자들일 수 있으며, 광은 여러 동위원소와 함께 CO_2 를 포함하는 기체 레이저용 매질을 가지는 기체 레이저를 작동시키고 그 레이저가 상이한 동위원소와 관련된 파장을 연속적으로 방출하도록 파장을 조정하므로써 가해질 수 있다.

가장 바람직하게는, 피분석물은 전기 방전관에서 기체 형태로 제공되어, 그 방전관이 동위원소 보유종을 여기 상태로 유지하게 한다. 피분석물의 응답을 바람직하게 모니터하는 단계는 방전의 전기 임피던스와 같은 비광학적(non-optical) 현상을 모니터하는 단계를 포함한다. 이리하여, 가해진 광에 대한 피분석물의 응답은 옴토갈바니 효과를 관측하므로써 모니터 될 수 있다. 동위원소 보유종의 여기 상태는 실제로 증가된 응답을 제공하는 경향이 있다. 특히, 옴토갈바니 효과는 바닥 상태 피분석물에서 보다는 여기 상태 피분석물에서 훨씬 더 쉽게 측정될 수 있다. 여러 파장에서 응답은 직접적으로 사용될 수 있거나, 또는 바람직하게는 이들 응답의 크기를 비율로 나타내어 피분석물내에 존재하는 동위원소 농도의 비의 측정치를 제공한다.

본 발명의 이 측면에 따른 바람직한 방법들은 탄소, 산소, 질소, 및 수소와 같은 원소들의 동위원소비 또는 피분석물중에 존재하는 여러 동위원소의 갯수를 결정하는데 사용될 수 있다. 특히 바람직한 방법에서, 동위원소 보유종은 탄소산화물, 질소산화물, 이원자 질소, 수증기 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된다. 이산화탄소가 특히 바람직한 동위원소 보유종이다. 가장 바람직하게는, 분석되는 여러 동위원소들이 안정한 비방사성 동위원소인 것이다.

본 발명의 또다른 측면에 따른 방법은 여러 동위원소의 양이 대상의 특성에 따라 다르므로 한 테스트 대상으로부터 피분석물을 수득하는 추가 단계를 포함한다. 따라서, 상이한 파장에 대한 응답의 크기는 테스트 대상의 특성에 관한 지표를 제공할 것이다. 특히 바람직한 장치에서, 테스트 대상은 살아있는 유기체이며, 피분석물을 수득하는 단계는 유기체를 하나의 동위 원소를 함유하는 하나 이상의 시약에 노출시키는 단계를 포함한다. 안정한 동위원소가 본 발명의 이 측면에 따른 방법에서 특히 바람직하다. 본 발명의 이 측면에 따른 바람직한 방법은 지금까지 방사성 추적자를 이용했던 테스트에 추적자로서 안정한 동위원소를 사용할 수 있게 한다.

본 발명의 또다른 측면은 피분석물의 동위원소 조성을 결정하기 위한 장치를 제공한다. 본 발명의 이 측면에 따른 장치는 가장 바람직하게는 피분석물의 동위원소 소유종이 여기 상태로 존재하고, 그에 따라 상이한 동위원소를 혼합한 여기 동위원소 보유종이 다른 전이 에너지를 가지도록 하는 조건으로 피분석물을 제공하는 수단을 포함한다. 그 장치는 가장 바람직하게는 상이한 전이 에너지에 대응하는 복수의 파장에서 피분석물에 전자기 복사를 가하는 수단 및, 가해진 복사에 대한 피분석물의 응답을 모니터하여, 복사를 가하는 수단에 의해 제공되는 여러 파장 각각에 대한 응답의 크기를 측정하는 수단을 포함한다. 피분석물을 제공하는 수단으로 가장 바람직하게는 다원자 동위원소 보유종을 포함하는 피분석물을 기체의 여기 상태를 유지시키는 수단이 있다. 이 수단으로는 피분석물의 전기 방전을 유지시키는 수단을 포함한다. 피분석물의 응답을 모니터하는 수단으로는 방전의 전기 임피던스를 모니터하는 수단이 있다. 상기 복사를 가하는 수단으로는 상기 동위 원소 보유종을 함유하는 1종 이상의 레이저용 매질을 포함하는 하나 이상의 레이저를 예로 들 수 있다. 이러한 측면의 본 발명에 따른 장치는 상기한 방법들을 실시하는데 사용될 수 있다.

본 발명의 이들 및 다른 목적, 특징 및 장점은 첨부 도면과 관련하여 하기에 기술하는 바람직한 구체예의 상세한 설명으로부터 더 쉽게 분명해질 것이다.

본 발명의 한 구체화에 따른 장치는 레이저(10)를 포함한다. 제2도에 예시한 바와 같이, 레이저(10)은 튜브(housing)(12) 및 그 튜브내에 장치된 긴 방전관(14)을 포함하고 있다. 방전 전극쌍(16) 및 (18)은 관(14)내의 공간에 연결되어 있다. 방전관은 양 말단에 브루우스터(Brewster) 즉 분극 윈도우(20)를 가진다. 부분적으로 반사하는 출력 거울(22)은 윈도우(20)와 일렬로 정렬된 관(14)의 제1말단 또는 출력 말단에 인접한 위치에 있다. 출력 거울(22)은 출력 거울을 원하는 평면 상태로 정확히 배열하기 위한 통상의 조정 장치를 구비하고 있다. 회절 격자(diffraction grating)(24)는 출력 거울(22)의 반대쪽인, 방전관(14)의 제2말단에 인접한 튜브(12)에 선회축으로 장착되어 있다. 격자(24)는 조정 나사(26)에 의해 연결되어 있는데, 이로써 그 격자가 조정 나사의 작용에 의해 방전관(14)의 축에 대해 상대적으로 기울어질 수 있다. 조정 나사(26)은 다시 파장 조정 유닛(28)에 연결되어 있는데, 이 파장 조정 유닛(28)은 나사의 위치 및 이에 따른 격자의 위치를 외부 조절 장치에 알릴 수 있도록 정렬되어 있다. 튜브(12)는 출력 말단에 관(14)의 축과 인렬로 된 오프닝(30)을 가지고 있다. 레이저 방전 파워 공급기(32)는 관(14)내에 전기 방전을 제공하기 위해 전극(16) 및 (18)에 연결되어 있다. 전술한 레이저(10)의 구성 부재들은 조정 가능한 기체-방전 레이저에 사용된 제조 및 작동의 통상 원리를 따를 수 있다. 통상의 방식에서, 격자(24)는 그 격자상의 입사광을 격자 평면에 상대적인 상이한 각도의 여러 파장으로 회절시킨다. 나사(26)의 조정에 의해, 격자(24)는 특정 파장의 광 비임이 관(14)의 축을 따라 윈도우(20)를 통해 격자에 향해질 때, 특정한 파장의 광이 관의 축을 따라 선택적으로 역회절되고, 반면에 다른 파장은 축외로 회절되도록 위치될 수 있다.

방전관(14)은 약 80%의 He과 약 11%의 N₂의 혼합물속에 약 9%의 CO₂를 함유하는 기체 혼합물로 채워져 있다. 그 기체 혼합물은 약 6torr의 절대압하에 있다. 그 기체 혼합물중의 이산화탄소 분자는 비정상의 탄소 동위원소 조성을 가진다. 한 원소와 관련하여 본 명세서에 사용된 바와 같은 '비정상'의 동위원소 조성'이란 용어는 원소의 자연발생의 시상 원천의 비율과는 상이한 동위원소의 비율을 의미한다. 특히, 상기 기체 혼합물의 이산화탄소에서 ¹³C : ¹²C의 비율은 지구상의 자연 발생 CO₂에서 나타나는 비율보다 훨씬 더 높다. 기체 혼합물의 CO₂는 바람직하게는 약 10% 이상의 ¹³C 및 더 바람직하게는 약 40% 이상의 ¹³CO₂, 가장 바람직하게는 약 40% 내지 약 60%의 ¹³CO₂를 포함하며, 그 나머지는 본질적으로 ¹²CO₂로 구성되어 있다. CO₂에 있는 산소는 정상 동위원소 조성을 가지며, 따라서 본질적으로 ¹⁶O로 구성되어 있다.

레이저(10)은 제1도에 나타낸 다른 구성 부재들과 함께 이용된다. 레이저의 출력 오프닝(30)은 제1광 경로(42)를 따라 부분 반사되는 거울(44)을 향하고 있다. 거울(44)은 또다른 비임 경로(46)를 따라 광의 대부분은 반사하고, 그리고 광의 일정 소량은 거울을 통해 통과하여 광 파워 미터(48)로 입력되도록 배열되어 있다. 비임 경로(46)는 완전 반사되는 거울(50)을 경유해서 광 초퍼(54)의 입사광(52)까지 계속된다. 초퍼(54)는 조절 가능한 셔터 장치인데, 소정 주파수의 입사광(52)을 통해 들어가는 광 비임을 방해하고, 초핑된 또는 방해된 비임이 경로(57)를 따라 광 출력 오프닝(56)을 통해 밖으로 향하도록 배열되어 있다. 초퍼(54)는 또한 전기 신호 출력(58)을 가진다. 그 초퍼는 광이 방해받지 않을때 출력(58)에 1차 신호를 제공하고, 그리고 광이 방해받을때 상이한 2차 신호를 제공하도록 조정되어 있다. 유전 물질(dielectric material)로 제조되고, 투명한 말단 벽(62) 및 (64)를 갖는 샘플셀(60)은 초퍼(54)의 광 출력(56)과 완전 굴절되는 거울(66) 사이에 배치되어 있다. 샘플 셀(60)은 바람직하게는 말단 벽(62) 및 (64) 사이에 적어도 약 3cm의 샘플 경로 길이를 가지는 중공의 관형 용기이다. 셀(60)은 약 100cm³ 이하의 내부 부피를 가지며, 보다 바람직하게는 약 10cm³ 이하의 내부 부피를 가진다. 말단 벽은 측정 방법에서 사용되는 광이 투과하는 유전 물질로 제조되며, 유전 물질로는 아연 셀레나이드가 바람직하다. 샘플 셀(60) 및 거울(66)은 경로(57)상에 존재하는 초퍼(54)의 광 출력(56)을 통해 방전된 광이 말단 벽을 통해 그리고 샘플 셀

의 내부를 통해 거울(66)로 향하고, 거울(66)에 의해 말단 벽(64)를 통해 샘플 셀의 내부로 역반사되도록 조정되어 있다.

샘플 셀(60)내의 내부 공간은 차단 밸브(69)를 통해 압력 조절 장치(68)에 연결되어 있는데, 압력조절 장치(68)은 통상의 방식으로 배열된 진공 펌프 및 압력 센서(나타내지 않았음)를 포함할 수 있다.

샘플 셀(60)의 내부는 또다른 차단 밸브(71)을 통해 기체 혼합기(70)에 연결되어 있고, 기체 혼합기(70)은 통상의 혼합 분기관(manifold)을 포함할 수 있다. 혼합기(70)은 운반 기체 공급 유닛(72)에 연결되어 있고, 운반 기체 공급 유닛(72)은 압력 및 유출 조정기와 함께, 원하는 운반 기체를 보유하는 통상의 저장 탱크를 포함한다. 혼합기(70)은 또한 연구할 피분석물의 샘플을 보유하는 샘플 공급 유닛(74)에 연결되어 있다. 샘플 공급 수단(74), 운반 기체 공급 수단(72) 및 혼합기(70)은, 피분석물 및 운반 기체의 임의의 바람직한 비율을 포함하는 기체 혼합물이 분리 밸브(71)가 열려 있는 동안 그 분리 밸브를 통해 공급되어, 셀(60)의 내부를 이들 혼합 기체로 채우도록 조정되어 있다.

유도 코일(78)은 셀(60)에 근접해 있다. 코일의 모양과 크기는 코일을 통한 유도에 의해 적절한 전기장을 가할때 셀(60)내에 존재하는 기체사이에 전기 방전이 유지될 수 있도록 선택한다.

코일(78)은 라디오 주파수, 즉 'RF' 전기 파워를 코일(78)에 공급하도록 조정 되어 있는 방전 파워 공급기(80)에 연결되어 있다. 소위 'ISM' 주파수(산업용, 과학 및 의학용으로 정부의 전파 스펙트럼 관청에 의해 지정된 주파수)가 바람직하며, 약 10내지 약 20MHz의 주파수가 특히 바람직하다. 그러나, 다른 주파수들도 사용될 수 있다. 코일(78)이 적당한 전극 세트에 의해 대체된다면 DC(주파수 0)가 이용될 수 있다. 임피던스 모니터 장치(82)가 또한 코일(78) 및 파워 공급기(80)에 연결되어 있다. 그 임피던스 모니터 장치는 코일내의 공간의 전기 임피던스 및 이에 따른 셀(60)내의 기체의 전기 임피던스를 나타내는 출력 라인(84)에 전기 신호를 공급하도록 조정되어 있다. 임피던스 모니터 장치(82)의 특정 비율은 방전과 파워 공급기(80)의 배지에 따라 달라질 것이다. 전형적인 임피던스 모니터 장치에서는 방전을 유지하기 위하여 파워 공급에 의해 흘러나온 전류를 모니터한다. 방전의 전기 임피던스를 모니터하는 여러 장치와 방전 시스템 분야의 전문가에게 널리 공지되어 있으며, 그러한 장치가 임의로 사용될 수 있다.

임피던스 모니터 장치의 신호 출력 라인(84)는 로크-인(lock-in) 증폭기(86)의 신호 입력에 연결되어 있다. 로크-인 증폭기(86)은 또한 초퍼(84)의 전기 신호 출력(58)에 연결되어 있다. 그 로크-인 증폭기는 라인(58)상의 신호와 동시 발생하는 라인(84)상의 신호 선분을 선택적으로 증폭하도록 조정되어 있다. 즉, 로크-인 증폭기는 초퍼의 작용과 동시에 변화하고, 이에 따라 경로(57)상의 광 비임 순환의 작동 및 비작동과 동시에 변하는 라인(84)상의 임피던스 신호 성분만을 선택적으로 증폭시킬 것이다. 그러므로 로크-인 증폭기는 초퍼(54)의 초핑 주파수에 대응하는 주파수에서 첫번째와 두번째 극한값 사이에서 변하는 진동 신호를 제공할 것이다. 이 진동 신호는 광 경로(57)를 따라 지나가는 광의 응답에 따라 변하는 임피던스 성분을 나타낸다. 가해진 광에 따라 변하지 않는 임피던스 성분은 상기 진동 신호로부터 배제된다. 그 로크-인 증폭기는 출력 신호로서 진동 신호의 평균 크기를 제공한다.

로크-인 증폭기로부터 나오는 출력 신호는 출력 라인(88)을 따라 조절 및 계산 컴퓨터(90)까지 진행된다. 컴퓨터(90)은 또한 파워 미터(48)에 연결되어 파워 미터로부터 광 파워 기록을 받는다. 그 조절 및 계산 컴퓨터는 또한 레이저(10)의 레이저 방전 파워 공급원(32)(제2도)에 연결되어 컴퓨터(90)이 방전 파워를 조절할 수 있게 한다. 또한, 조절 및 계산 장치는 레이저의 파장 조정 유닛 28(제2도)에 연결되어 컴퓨터(90)은 가해지고 있는 특정 파장을 항상 나타내는 신호를 받게된다. 그 컴퓨터는 또한 키보드, 스크린 및 프린터와 같은 통상의 입/출력 장치(나타내지 않았음)를 구비하여 사용자가 조절 지시를 제공하고 그 결과를 받을 수 있게 한다.

본 발명의 한 요소에 따른 방법에서, 이산화탄소를 함유하고 통상의 $^{12}\text{CO}_2$ 및 $^{13}\text{CO}_2$ 를 포함하는 피분석물이 샘플 공급 수단(74)에 제공된다. 그 피분석물은 질소와 혼합되어 약 20 : 1의 N_2 : CO_2 몰비를 제공한다. 그 기체 혼합물은 차단 밸브(7)을 통해 셀(60)에 공급되고, 압력 조절 장치(68)의 진공 펌프는 셀(60)내의 압력 글로우 방전의 작동에 합당한 값, 바람직하게는 약 15torr 이하, 보다 바람직하게는 약 5torr 이하 및 가장 바람직하게는 약 3내지 약 5torr사이의 값을 가지도록 작동된다. 그 압력이 원하는 값 일때, 밸브(71) 및 (69)는 차단되고 그에 따라 셀(60) 내부가 분리된다. 방전 파워 공급(80)은 RF 에너지를 셀(60)내에 함유된 기체에 가하고, 그에 따라 전기 방전을 일으키도록 작동된다. 방전은 셀(60)내에 있는 CO 분자들의 상당한 분획을 여기 상태, 즉 정상 상태 또는 바닥 상태보다 더 높은 에너지를 갖는 상태로 상승시킨다. 즉, 방전관내의 CO_2 분자는 열역학적 평형 상태에 있는 것이 아니라, 대신에 고에너지의 준안정 또는 불안정한 상태에 있다. 레이저 방전 파워 유닛(32)(제2)는 레이저 관(14)내의 방전을 자극하고, 그에 따라 레이저 관내의 혼합 기체가 유사한 여기 상태가 되도록 작동된다.

각 여기 상태에서 CO_2 분자는 각각 양자화 전이되어 더 낮거나 또는 더 높은 에너지 상태가 될 수 있다. 그러한 각각의 전이는 특정 양자 에너지의 방출 또는 흡수에 해당한다. 이리하여, 그러한 각각의 전이시에는, 특정한 양의 에너지를 가지는 광자가 방출되거나 흡수된다. 특정한 양의 에너지를 가지는 광자는 특정한 파장을 가진다. 따라서, 각각의 전이는 특정 파장과 연관되며, 레이저 관(14)내의 글로우 방전에서 CO_2 분자는 단지 각각의 특정 파장만을 방출하고, 그러한 각각의 파장은 하나의 전이와 연관된 것이다.

$^{13}\text{CO}_2$ 분자에 대한 전이 에너지 및 이에 따른 전이 파장은 $^{12}\text{CO}_2$ 분자에 대한 전이 파장과 크게 다르다. 중요한 전이 파장의 예를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1] ^{13}C 및 $^{12}\text{CO}_2$ 에 대한 특정 전이 파장〈표 1〉 $^{13}\text{CO}_2$ 및 $^{12}\text{CO}_2$ 에 대한 특정 전이 파장

밴드 라인	파장(미크론)	
	$^{13}\text{CO}_2$	$^{12}\text{CO}_2$
P(12)	11.06	10.51
P(14)	11.08	10.53
P(16)	11.10	10.55
P(18)	11.12	10.57
P(20)	11.15	10.59
P(22)	11.17	10.61
P(24)	11.19	10.63
P(26)	11.22	10.65
P(28)	11.24	10.67
P(30)	11.26	10.70

관(14)의 기체 혼합물이 $^{13}\text{CO}_2$ 와 $^{12}\text{CO}_2$ 를 둘다 함유할 때, 레이저 관 내의 기체 혼합물에서는 $^{13}\text{CO}_2$ 및 $^{12}\text{CO}_2$ 전이가 모두 일어날 것이고, 이에 따라 두 세트의 전이에 대응하는 파장의 광을 방출하는 경향이 있을 것이다.

레이저 관의 광축 그리고 출력 거울(22)의 면에 대한 격자(24)의 각도에 따라, 관(14)의 브루우스터 원도우(20)을 통해 빠져 나가는 특정의 선택된 파장의 광은 레이저 관의 축을 따라 반복해서 선택적으로 반사될 것이다. 이 특정 파장은 격자(24)의 배치에 따라 변할 것이다. 격자에 의해 설정되는 파장이 $^{13}\text{CO}_2$ 나 $^{12}\text{CO}_2$ 중 어느 하나의 전이 파장에 대응하는 경우에, 반사광은 동일한 전이 파장을 갖는 광의 추가 방출을 촉진하여 그 특정 전이 파장을 갖는 실제적으로 단색의 강한 간섭성 비임을 방출할 것이다. 따라서, 그 비임의 일부는 부분 반사 거울(22)을 통해, 경로(42)상의 레이저의 출력 원도우(30)을 통해 방출된다. 파장 조정 유닛(28)은 조정 나사(26)의 설정값, 이에 따라 레이저(10)에 의해 방출되는 광의 파장을 조절 유닛(90)에 알려준다.

레이저는 초기에 $^{13}\text{CO}_2$ 전이 파장을 방출하도록 설정한다. 레이저(10)에 의해 방출된 광은 제1 경로(42)를 따라 부분 반사 거울(44)로 전달된다. 거울(44)에 부딪치는 광의 고정부는 파워 미터(48)에 전달된다. 파워 미터는 이 광의 고정부를 레이저 비임의 파워에 비례하는 전기 신호로 전환시키는데, 그 신호는 조절 및 계산 컴퓨터(90)에 전달된다. 컴퓨터(90)는 레이저 방전 파워 공급원(32)(제2도)를 통해 레이저 방전에 가해지는 파워를 조절함으로써 비임의 파워를 조절한다. 레이저 비임의 대부분은 경로(46)를 따라 거울(50)을 통해 초퍼(54)내로 통과되며, 초퍼(54) 내에서 그 비임은 소정의 초핑 주파수에서 방해받는다. 그 초퍼는 각 초핑 사이클에서, 그 비임이 대략 같은 주기로 방해받고 방해받지 않도록, 즉 경로(57)상의 초퍼 출구(56)을 통해 방출되는 비임이 약 50%의 작동 듀티 사이클(on duty cycle), 50%의 비작동(off) 듀티 사이클을 가지고 미리 선택된 초핑 주파수로 작동 및 비작동 조건사이를 이리저리 전환한다.

초퍼를 통해 통과하여 교대로 작동 및 비작동되는 광비임은 원도우(62)를 통해 셀(60)의 내부로 들어가고, 셀내의 방전관을 통해 그리고 원도우(64)를 통해 지나가는데, 원도우(64)에서 그 광은 거울(66)에 의해 셀내로 역반사된다. 셀(60)내의 전기 방전을 통해 지나가는 광은 방전관에서 여기 $^{13}\text{CO}_2$ 분자와 상호 작용한다. 광이 보다 낮은 에너지 여기 상태 또는 바닥 상태와 같은 보다 낮은 에너지 상태와 비교적 고에너지 여기 상태 사이의 $^{13}\text{CO}_2$ 분자의 전이에 대응하는 특정 파장인 경우에, 그 광은 그러한 1차 상태, 즉 고에너지의 여기 상태에 있는 $^{13}\text{CO}_2$ 분자와 상호 작용하여 고에너지 여기 상태와, 저에너지 상태 사이의 공명성 전이를 일으킬 것이다. 또한, 광은 셀(60)내의 방전관에 있는 $^{12}\text{CO}_2$ 와는 실제적으로 상호작용하지 않는다.

광에 의해 유도된 전이는 방전관내의 $^{13}\text{CO}_2$ 분자 상태의 분포를 변경시키고, 따라서 소위 옴토갈바니 효과를 통해 방전관의 전기 임피던스를 변경시킬 것이다. 본 발명이 어떤 작동 이론에만 국한되지는 않지만, 옴토갈바니 효과는 이온화의 변화 또는 전이에 의해 생기는 방전관의 전체 전자 온도의 변화로부터 생기는 것으로 믿어진다. 이리하여, 레이저(10)이 $^{13}\text{CO}_2$ 여기 상태의 전이 에너지에 대응하는 전이 에너지의 광을 방출하고 있는 동안, 셀(60)내의 방전관의 전기 임피던스는 초퍼(54)가 광 비임을 작동 및 비작동 상태로 전환시키므로써 1차 값과 2차 값 사이에서 변화를 일으킬 것이다. 그 방전 임피던스는 광 비임이 작동 또는 비작동 상태로 전환될 때 즉시 변하지는 않으나, 대신에 새로운 값의 평형에 도달하는데 소요되는 짧은 한정한 상승 시간을 필요로 한다. 이 상승 시간은 일반적으로 수 마이크로 초 정도이다. 초퍼 사이클의 주기는 각각의 작동 주기 및 각각의 비작동주기가 상기 상승 시간보다 실질적으로 더 길도록 선택한다. 예를 들면, 초퍼 주파수는 약 500Hz 이하, 전형적으로는 약 200 내지 약 350Hz일 수 있다. 상기 방전 임피던스는 초퍼 각각의 작동 사이클 동안의 1차 값 및 초퍼 각각의 비작동 사이클 동안의 2차

값에서 평형에 도달한다. 방전 임피던스의 1차 값과 2차 값의 차이가 가해진 광비임의 파장과 연관된 특정 $^{13}\text{CO}_2$ 전이에 대한 옴토갈바니 신호이다. 변하는 임피던스는 임피던스 모니터 장치(82)에 의해 전달된 임피던스 신호중의 AC성분으로 간주된다. 이 AC성분은 로크-인 증폭기(84)에 의해 분리되어 조절 및 계산 장치(90)로 전달되며, 거기에서 피이크 대 피이크 값이 옴토갈바니 신호로서 기록된다.

주어진 기기의 고정된 방전 조건하에서 다음과 같은 관계식 (1)이 성립된다 :

$$S_{13} = [P_{13}][M_{13}][W_{13}] \quad \dots (1)$$

상기식에서, S_{13} 은 특정 $^{13}\text{CO}_2$ 전이에 대한 옴토갈바니 신호이며; P_{13} 은 셀(60)내의 기체에 있는 $^{13}\text{CO}_2$ 의 부분압 또는 분자 농도이며; W_{13} 은 $^{13}\text{CO}_2$ 전이에 대응하는 파장의 레이저 비임의 파워 준위이며; M_{13} 은 특정 전이를 위한 옴토갈바니 효과의 크기, 방전 조건하에서 활성 상태에 있는 $^{13}\text{CO}_2$ 분자의 비율 및 기기의 배치와 같은 요인에 따라 달라지는 비례 상수이다.

상기 관계식은 W_{13} 값이 포화 수준인 경우에 적용한다. 포화 수준은 제 1 여기 상태에 있는 거의 모든 $^{13}\text{CO}_2$ 를 전이 유도하는데 필요한 레이저 비임 파워의 수준이다. 따라서, 이 포화 파워 수준 이상에서는, 레이저 비임 파워가 추가 증가해도 옴토갈바니 신호 S_{13} 가 증가하지 않을 것이다.

$^{13}\text{CO}_2$ 옴토갈바니 신호가 취득되면, 나사(26)(제2도)를 작동시켜 격자(24)를 다른 각도로 맞춤으로써 레이저(10)을 $^{12}\text{CO}_2$ 의 전이에 대응하는 파장으로 조정하여 패이저가 이 $^{12}\text{CO}_2$ 전이 파장으로 작동하도록 한다. $^{12}\text{CO}_2$ 전이에 대응하는 레이저에서 발사된 광은 특정의 여기 상태에 있는 $^{12}\text{CO}_2$ 분자와는 상호작용하지만, 셀(60)중의 $^{13}\text{CO}_2$ 와는 실제적으로 상호작용하지 않는다. 다시 한번, 초퍼(54)는 광 비임이 경로(57)를 따라 셀(60)으로 통과되는 것을 반복적으로 방해하므로 임피던스 모니터 장치(82)에 의해 측정된 방전의 임피던스는 1차 값과 2차 값 사이에서 반복적으로 변동된다. 1차 값과 2차 값 사이의 차이는 $^{12}\text{CO}_2$ 전이에 대한 옴토갈바니 신호이다. 이 경우에는 다음과 같은 관계식 (2)가 성립된다:

$$S_{12} = [P_{12}][M_{12}][W_{12}] \quad \dots (2)$$

상기 식에서, S_{12} 은 $^{12}\text{CO}_2$ 전이에 대한 옴토갈바니 신호이고; P_{12} 은 셀(60)내 기체중 $^{12}\text{CO}_2$ 의 분자 농도 또는 부분압이며; M_{12} 은 특정 전이에 대한 비례 상수이고; W_{12} 은 $^{12}\text{CO}_2$ 전이에 대응하는 파장의 작동시 파워 미터(48)에 의해 측정되는, 상기 파장의 레이저 비임의 파워이다. 상기 관계식은 파워 W_{12} 값이 방전관내 모든 여기 상태의 $^{12}\text{CO}_2$ 분자의 전이를 유도하는데 필요한 포화 수준 이하인 경우에만 적용한다. S_{13} 과 마찬가지로, S_{12} 은 초핑 주파수에 대응하는 주파수에서의 임피던스 모니터 장치(82)로부터 산출된 신호중의 AC 성분의 피이크-대-피이크 값으로 나타난다. 이 AC 성분은 로크-인 증폭기(86)에 의해 분리되어 조절 및 계산 유닛(90)으로 전달된다.

샘플내의 동위원소비 즉 $^{13}\text{CO}_2$: $^{12}\text{CO}_2$ 의 비는 하기 관계식 (3)에 의해 계산된다 :

$$\frac{[S_{13}][M_{12}][W_{12}]}{[S_{12}][M_{13}][W_{13}]} = \frac{P_{12}}{P_{13}} = R_{13/12}$$

상기 식에서, $R_{13/12}$ 은 셀(60)내의 피분석물중에 존재하는 $^{12}\text{CO}_2$ 대 $^{13}\text{CO}_2$ 의 율이다. 다르게 표기해 보면 다음 관계식 (4)와 같다 :

$$\frac{[S_{13}][W_{12}]}{[S_{13}][W_{12}]} K = R_{13/12}$$

상기 식에서, K는 $M_{13/12}$ 와 동일한 조정 상수로서 특정 $^{13}\text{CO}_2$ 와 $^{12}\text{CO}_2$ 전형태, 기기의 배치 및 셀(60)내 방전 파워 상태에 따라 고정된다. K값은 $R_{13/12}$ 의 값을 아는 기체로 기기를 조정하여 얻을 수 있다.

파장은 ^{13}CO 전이를 유도하거나 $^{13}\text{CO}_2$ 에 다소라도 영향을 미치지 않는다. $^{12}\text{CO}_2$ 파장에서의 옴토갈바니 신호는 본질적으로 $^{13}\text{CO}_2$ 농도와 무관하다. 다르게 말하면, 시스템에서 사용된 특정 $^{12}\text{CO}_2$ 와 $^{13}\text{CO}_2$ 전이는, $^{12}\text{CO}_2$ 전이의 전이 에너지가 임의의 $^{13}\text{CO}_2$ 전이의 전이 에너지에 대응하지 않고, 그리고 시스템에서 사용된 $^{13}\text{CO}_2$ 전이의 전이 에너지가 임의의 $^{12}\text{CO}_2$ 전이에 대응하지 않도록 선택한다. 또한, 특정의 전이 에너지와 전이 파장은 운반기체 및 예상되는 불순물의 전이 에너지와 감이 시스템 내에 존재하는 다른 기체중의 전이 파장과 다르도록 선택한다. 예컨대, 피분석물내 CO_2 가 생물체 공급원으로부터 유래된 것이고 물로 오염되어 있는 경우, 전이 파장은 오염의 결과로서 방전관내에 존재할 수도 있는 착물 또는 OH-이온 또는 물 분자의 전이 파장에 대응하지 않도록 선택한다. 상기에서 논의된 방법 및 장치는 비정상적으로 높은 감도

와 지하된 검출 한계 효과를 제공할 수 있다. 즉, 약 10^{-4} 내지 약 10^{-6} 정도의 낮은 동위원소비 $R_{13/12}$ 값도 정확히 측정할 수 있다. 낮은 R 값으로 작동시키려면, 선택된 전이 에너지는 높은 M_{13} 값을 제공하여 감지가능한 S_{13} 값을 제공하고 S_{13} 측정중 신호 대 잡음비를 최대로 하여야 한다. 약 11.12μ 의 $^{13}\text{CO}_2$ 전이 파장이 특히 이 경우에 바람직하다. 마찬가지로, $^{13}\text{CO}_2$ 전이 비임 파워 수준 W_{13} 은 포화 파워 수준에 근접해야 한다. 이 상황에서, $^{12}\text{CO}_2$ 신호 S_{12} 가 S_{13} 신호와 거의 동등한 크기가 되도록 하기 위해서, 비교적 낮은 M_{12} 값, 및/또는 낮은 W_{12} 값을 가진 비교적 낮은 파워 CO_2 전이 비임을 제공하는 전이 파장이 사용될 수 있다. 낮은 M_{12} 값을 제공하는 $^{12}\text{CO}_2$ 의 다수의 약한 전이가 있다. 이들 중에는 10.49 , 10.30 및 10.76μ 에서의 전이 파장이 있다.

상기에서 논의된 방법과 장치는 다양한 방식으로 변경할 수 있다. 한 변형 예로 두개의 분리 레이저가 사용된다. 각 레이저는 하나의 전이 파장으로 작동하고 각 레이저 비임은 샘플 셀로의 경로상에 있는 다른 초파를 통해 통과한다. 두개의 초파는 상이한 초핑 주파수에서 작동하여 상이한 전이 파장의 두 레이저 비임은 상이한 주파수에서 작동 및 비작동 상태로 전환된다. 이들 비임 둘다 동시 적용될 수 있다. 이 경우, 임피던스 모니터 장치로부터의 신호는 두가지 별도 초핑 주파수에서 두가지 다른 AC성분을 병합시킬 것이다. 임피던스 모니터 장치로부터의 신호는 두가지 다른 로크-인 증폭기(각각의 초핑 주파수로 작동함)에 공급되므로 각 로크-인 증폭기는 동시 적용된 두가지 파장중 하나에 대한 옴토갈바니 신호를 나타내는 초핑 주파수에서 AC 성분을 분리시킨다.

다른 변형예에 따르면, 옴토갈바니 효과와는 다른 현상을 모니터링하여 다른 파장으로 적용된 광에 대한 피분석물의 반응을 모니터링할 수 있다. 적용된 광 비임과 방전관내 기체의 상호작용에 의해 방전관내에 기계적인 압력이 생긴다. 광이 주어진 주파수에서 초핑된 경우, 작동 및 비작동 사이클이 반복되면서 방전관내에 초핑 주파수의 음파가 발생될 수 있다. 이와 같이 상이한 파장의 광에 대한 광음향 효과의 크기가 옴토갈바니 효과의 크기 대신에 사용될 수 있다. 그러나 광음향 효과는 일반적으로 보다 낮은 감도를 제공한다.

상기에서 논의된 바와 같이, 적용된 광과 여기 동위원소-보유 분자간의 상호 작용은 이러한 분자의 각 상태사이의 전이를 유도한다. 정의에 의하면, 전이는 관련된 저-에너지 상태와 관련된 고-에너지 상태를 갖고 있다. 각 전이는 저-에너지 상태에서 고-에너지 상태로의 제 1 방향으로 또는 고-에너지 상태에서 저-에너지 상태로의 제 2 방향으로 작동할 수 있다. 제 1 방향으로의 작동은 입사 광자의 흡수에 따르며, 반면 제 2 방향으로의 작동은 광자의 방출에 따른다. 방전의 모집단 분포에 의해 제 1 또는 제 2 방향중 주된 작동 방향을 결정할 수 있다. 즉, 일부 방전 조건하에서, 특정 파장의 광에 대한 주된 반응은 흡수 또는 제 1 방향 작동일 수 있으며, 반면 다른 방전 조건하에서, 동일 파장에 대한 주된 반응은 방출 또는 제 2 방향 작동일 수 있다. 어떠한 효과도 옴토갈바니 또는 광음향 신호를 발생시킬 수 있다. 주된 효과가 낮은 에너지 상태로의 방출 또는 전이인 경우, 적용된 광에 대한 감응은 전이 에너지에 대응하는 파장에서 추가 광자의 방출을 포함할 수 있다. 따라서, 전이 에너지에 대응하는 파장에서 적용된 광은 이러한 파장에서의 피분석물의 방출에 의해 증폭된다. 이러한 효과는 측정될 수 있으며 피분석물에 대한 상이한 전이 파장의 광이 나타내는 효과의 지표로서 사용된다. 제 1 도의 장치는 거울(66)을 광 파워 미터로 대체하고, 초파(54)를 제거하고, 그리고 방전관을 선택된 스위칭 주파수에서 반복적으로 작동 및 비작동시키기 위해 방전 파워원을 변형시키므로써 상기의 측정을 수행할 수 있게 변형시킬 수 있다. 부가된 파워 미터는 셀(60)내에 피분석물을 포함한 방전관을 통해 통과한 후의 레이저 비임의 파워를 측정할 수 있다. 방전관의 작동 및 비작동 상태하에서의 상기 부가된 파워 미터로부터의 판독치를 비교하면 증폭도를 나타낼 수 있다. 이 측정은 두 동위원소와 관련된 두 전이 파장의 광에 대해 반복 실시할 수 있다.

적용된 광에 의해 유도된 전이는 '1차' 전이라고 할 수 있다. 몇몇 경우에서, 1차 전이는 여기 상태의 동위원소-보유종을 고-에너지 또는 저-에너지 여기 상태로 이끌고, 그후 추가의 '2차' 전이에서 제 2 의 저-에너지 상태로 붕괴시킨다. 이 제 2 의 저-에너지 상태는 다른 여기 상태이거나 또는 바닥 상태일 수 있다. 각각의 이러한 2차 전이는 2차 전이 파장의 광자를 산출한다. 이러한 2차 전이의 수 및 2차 전이 파장에서 방출된 광의 양은 적용된 광에 의해 유도된 1차 전이의 수에 따라 증가할 수 있다. 따라서, 2차 전이 파장에서 피분석물에 의해 방출된 광의 양을, 피분석물에 대한 입사광의 효과를 측정하는데 사용할 수 있다. 하나의 동위원소를 포함한 여기상태 중의 1차 전이와 관련된 제1전이 파장에서의 입사광을 적용하고 2차 전이 파장에서 산출되는 방출량을 측정하여 그 반응을 측정한다. 다른 동위원소를 포함한 여기 중의 1차 전이와 관련된 제2의 1차 전이 파장에서의 광을 적용하고 생성된 2차 방출량을 모니터링한다. 제 1 및 제 2 의 1차 전이 파장의 입사광으로부터 산출되는 2차 방출량의 진폭을 측정하여 통상적으로 동위원소비의 측정값을 제공한다. 2차 방출은 통상의 광전지 검출기에 의해 검출할 수 있다. 통상적으로, 이러한 배열의 광선지 검출기에는 1차 전이 파장의 광을 배제하고 2차 전이 파장의 광을 수용하도록 배열된 파장 선택성 필터가 구비되어 있다. 제 1 및 제 2 의 1차 전이 파장의 광은 연속적으로 적용될 수 있으며, 이 경우에 광검출기 신호는 두 가지 동위원소를 포함하여 여기 중으로부터의 2차 방출을 연속적으로 나타낸다. 이와는 달리, 두가지 1차 전이 파장의 광은 각 1차 전이 파장의 광이 상이한 주파수에서 초핑되거나 진폭-변조되는 조건에서 동시 적용될 수 있다. 이 경우에, 광검출기로부터의 신호는 두가지 상이한 1차 전이 파장에 의해 발생된 2차 방출을 나타내는 두가지 상이한 변조 주파수에서 시간에 따라 변하는 성분을 포함한다. 이들 성분은 각 1차 전이파장에 대한 감응을 나타내는 별도의 신호를 제공하도록 분리될 수 있다.

상기 논의된 배열에 있어, 피분석물에 적용된 광은 피분석물에 존재하는 동위원소-보유종을 포함한 레이저 매질을 가지는 하나 이상의 레이저로부터 취득된다. 따라서, 동위원소-보유종으로 CO_2 를 사용한 상기

논의된 배열에서, 적용된 광은 $^{13}\text{CO}_2$ 및 $^{12}\text{CO}_2$ 의 혼합물을 포함한 단일 CO_2 레이저 또는 이들 중을 포함한 2개의 별도의 CO_2 레이저로부터 취득된다. 이러한 배열이 특히 바람직한데, 이는 광이 동위원소-보유종의 전이 파장으로 고유하게 조정될 수 있기 때문이다. 그러나 다른 광원은 광원이 적절한 전이 파장의 광을 산출하는 경우에 사용될 수 있다. 예를 들어, 조정가능한 염료 레이저 또는 연속 파장 범위에 걸쳐 조정

가능한 다른 형태의 레이저가 사용될 수 있다. 이러한 레이저로부터의 방출은 특정 동위원소와 관련된 전이 주파수로 고정될 수 있다. 예를 들어, 레이저 비임의 일부는 상기 논의된 샘플 셀과 유사한 대조 셀로 유도될 수 있다. 대조 셀은 공지의 동위원소-보유종 샘플이 혼합된 기체 혼합물을 포함하며 관련 방전 파워 공급기를 갖고 있다. 상기 논의된 방출 또는 흡도갈바니 효과를 모니터함으로써 대조 셀내의 방전물과 레이저 비임의 상호작용을 모니터하기 위한 장치나 또한 제공된다. 흡도갈바니 신호와 같은 상호작용은 레이저의 주파수 조정 장치에 피드백 신호로서 사용되며, 그 조정 장치는 대조 셀내에서의 레이저 비임과 공지의 샘플간에 최대 상호작용을 나타내는 주파수에 그 주파수를 맞춘다.

CO₂ 외의 동위원소-보유종이 사용될 수 있다. 일반적으로, 분자, 다원자 이온 또는 다원자 자유 라디칼과 같은 모든 다원자 성분은 그 성분이 사용된 실험 조건하에 여기 상태로 적당량 잔존하기에 충분히 안정한 경우 사용될 수 있다. 예를 들어, 전기적 방전이 피분석물에서 발생되는 경우, 동위원소-보유종으로 사용되는 부위는 전기 방전중에 적당량 잔존하기에 충분히 안정해야 한다. 비교적 소수의 원자, 통상적으로 5 원자 이하 및 가장 바람직하게는 3원자 이하를 포함한 안정한 분자기 동위원소-보유종으로서 바람직하다. 실온 및 실온 부근에서 동위원소-보유종이 기체상인 것이 가장 바람직하다.

본 발명에 따른 방법과 장치를 사용하여 본질적으로 피분석물내 임의의 원소의 동위원소 조성물을 측정할 수 있다. 그러나, 이들은 피분석물내 탄소, 산소, 질소 및 수소로 구성된 그룹중에서 선택된 원소의 동위원소 조성물의 측정에 특히 알맞다. 따라서, 동위원소-보유종내 복수 동위원소는 탄소, 산소, 질소 또는 수소의 동위원소들을 포함하는 복수 동위원소일 수 있다. 이러한 분석에 특히 바람직한 동위원소-보유종은 탄소의 산화물, 질소의 산화물, N₂ 및 H₂O이다. CO₂는 탄소외에 산소 동위원소 농도 측정시 동위원소-

보유종으로서 사용될 수 있다. 이 경우에, 전이 파장은 ¹²C ¹⁶O₂의 전이 파장 및 ¹²C ¹⁶O ¹⁸O의 전이 파장에 대응하는 것으로 선택할 수 있다. 이 경우, ¹²C ¹⁶O₂ 및 ¹²C ¹⁶O ¹⁸O를 함유하는 CO₂ 레이저를 사용하여 입사광을 제공할 수 있다. 동위원소-보유종으로서 ¹²C ¹⁶O₂ 및 ¹²C ¹⁸O₂를 함유하는 유사한 시스템도 사용할 수 있다.

이와 유사하게, 샘플내에 질소의 동위원소 조성물을 동위원소-보유종으로서 ¹⁴N₂ 및, ¹⁵N₂와 ¹⁵N ¹⁴N중 하나 또는 둘다를 사용하여 측정할 수 있다. 이들 동위원소-보유종을 포함하는 질소 레이저를 사용하여 입사광을 제공할 수 있다. 본 방법을 또한 사용하여 피분석물내 하나 이상 원소의 동위원소 조성물을 측정할 수 있다. 이 경우, 피분석물내 동위원소-보유종은 상기 논의된 바람직한 종의 배합물과 같은 동위원소-보유종의 배합물을 포함할 수 있다.

본 방법 및 장치를 사용하여 동위원소가 안정성 또는 방사성인지의 여부에 상관없이 피분석물의 함량을 측정할 수 있다. 그러나, 안정성, 비-방사성 동위원소의 함량을 측정하는 방법이 특히 유용하다. 이들 방법은 추적자로서 안정한 동위원소를 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 방법은 피분석물내 상이한 동위원소의 양이 시험 대상의 특징에 따라 변화하도록 시험 대상으로부터 동위원소-보유종을 포함하는 피분석물을 유도해 내는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 따라서 상기 논의된 단계에 따라 측정된 동위원소 조성물은 시험 대상의 특성의 지표로 제공한다. 시험 대상은 화학적, 물리적 또는 생물학적 시스템이 가능하다. 예를 들어, 샘플을 그 대상으로부터 취하고, 필요에 따라 시험 대상중 하나 이상의 화학 성분을 원하는 동위원소-보유종으로 전환시킴으로써 피분석물을 수득할 수 있다. 예컨대, 샘플내 탄소-함유 화합물은 이산화탄소로 전환될 수 있다. 시험 대상으로부터 피분석물을 유도해내는 단계는 내안으로 또는 추가로 추적자로서 사용되는 특정 동위원소, 가장 바람직하게는 안정한 비-방사성 동위원소를 혼합한 시약에 시험 대상을 노출시키는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 시험 대상이 생존의 유기체일 경우, 시약을 시험 대상의 환경내 영양물, 대기 또는 물에 첨가함으로써 시약에 시험 대상을 노출시킬 수 있다. 피분석물은 노출후 유기체로부터 채취한 조직 샘플로부터 또는 유기체로부터 분리된, 유출된 또는 발산된 물질로부터 수득할 수 있다.

예를 들어, 한 의학 시험은 십이지장 또는 위 궤양과 같은 궤양을 앓고 있는 것으로 의심되는 환자에게 방사성 ¹⁴C로 표지된 우레아를 투여하는 것을 포함한다. 이러한 환자는 통상적으로, 미생물 헬리코 박터 필로리(Helicobacter pylori)로 감염되어 있다. 이 미생물이 존재하면, 투여된 ¹⁴C-표지된 우레아중 상당부분은 급속히 CO₂로 전환되어 ¹⁴C-표지된 우레아의 투여후 환자의 호흡에 상당 비율의 ¹⁴CO₂가 포함되게 된다. 그 비율은 통상 호흡내 ¹⁴C의 방사성을 모니터하여 그 비율을 검색한다. 본 발명에 따르면, ¹⁴C-표지된 우레아 대신에 ¹³C-표지된 우레아를 사용할 수 있다. 상기 논의된 방법과 장치를 이용하여 환자의 호흡내 ¹³CO₂의 비율을 측정할 수 있다. 추적자로서 방사성 동위원소를 사용하는 많은 기술이 의학 및 생물학 분야의 당업자에게 공지되어 있다. 각각의 이러한 기술에 의해 방사성 추적자 동위원소를 포함하는 피분석물이 산출된다. 피분석물내 추적자의 양은 피분석물에 의해 방출된 방사능의 양을 모니터하여 측정한다. 이들 기술은 추적자로서 안정한 동위원소를 사용하는 본 발명에 따라 반복될 수 있으며, 이러한 안정한 추적자 동위원소의 양은 상기 논의된 방법과 장치를 이용하여 측정할 수 있다. 이 방법중에서 반복될 수 있는 기술중에는 단백질, 항원, 항체, 핵산등과 같은 생물학적 분자의 선택적 결합, 흡착 또는 탈착을 포함하는 것들이 있다. 이들 기술중에는 방사성 면역 측정법 및 방사성-표지된 페 스캐닝과 같은 결합분석법 및 경쟁적 결합 분석법이 있다. 이 시험과 관련된 생물학적 또는 화학적 반응은, 안정한 동위원소를 사용할 수 있고 생성된 피분석물내 이러한 동위원소의 양이 상기 논의된 방법과 장치에 따라 측정된다는 점만 제외하고는 추적자로서 방사성 동위원소를 사용하여 수행한 것과 완전히 동일할 수 있다. 용어 '광'은 전자기 복사선을 나타내는 것으로 본 명세서에서 사용되며 가시광선만으로 제한되지 않는다. 따라서, 특정 전이 에너지에 따라, 가시광선, 적외선 및 자외선 파장 및 기타 파장이 사용될 수 있다.

예상되는 바에 따라서는, 상기 논의된 특징의 다수 추가 변형 및 조합이 특허청구범위에 의해 한정된 본 발명에서 이탈되지 않는다면 이용이 가능하다. 따라서, 바람직한 구체예에 대한 상기 설명은 특허청구범위에 의해 한정된 바와 같이 본 발명을 제한하기 위해서라기 보다는 설명을 목적으로 한 것임을 이해해야 한다.

하기의 비-제한 실시예는 본 발명의 특징을 예사한 것이다.

(실시예)

제1도에 제시된 장치에서 연구용(99.995%) 이산화탄소 병을 샘플로서 사용하고 운반 기체로는 무수 질소를 사용하였다. 기체를 1 : 19의 비로 혼합하고 3.61 토르의 압력으로 샘플 셀에 넣었다. 대략 1 : 1 $^{13}\text{CO}_2$: $^{12}\text{CO}_2$ 의 비로 CO_2 를 포함하는 레이저를 10.59 μ 에서 $^{12}\text{CO}_2$ P(20) 전이 파장으로 우선 조정하고; 초파를 311Hz에서 진행시키고, 레이저의 출력은 1.94W가 되도록 하였다. 계속해서 레이저를 11.15 μ 에서 $^{13}\text{CO}_2$ 의 P(20) 라인으로 조정하고 0.71W를 제공하였다. 로크-인 증폭기로부터 나오는 평균 옴토갈바니 신호는 0.0198 신호/단위 파워(3650 μ V 및 26.50 μ V의 신호)비를 산출했다. 병내의 CO_2 가 동위원소 구성물중의 천연 CO_2 (1.108% $^{13}\text{CO}_2$)를 주성분으로 함유한다고 가정해보면, 측정하기 위한 조정 계수는 0.5596이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

복수의 동위원소를 함유하고 있는 다원자 성분인 동위원소 보유종(isotope bearing species)을 포함하는 피분석물(analyte)의 동위원소 조성을 측정하는 방법에 있어서, (a) 상기 동위원소 보유종을 여기 상태로 존재시켜, 그에 따라 상이한 동위원소를 함유하고 있는 여기 상태의 동위원소 보유종이, 상이한 전이 에너지를 가지도록 하는 조건으로 상기 피분석물을 제공하는 단계; (b) 상기 상이한 전이 에너지에 대응하는 복수의 파장으로 상기 피분석물에 복사를 가하여, 상기 파장 각각으로 가한 복사가 상기 상이한 동위원소를 함유하고 있는 상기 피분석물 중에서 여기된 동위원소 보유종과 선택적으로 상호 작용하게 하는 단계; 및 (c) 상기 가해진 복사에 대한 상기 피분석물의 응답(response)을 모니터 여 상기 파장 각각에 대한 상기 응답의 크기를 결정하는 단계를 포함 함을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다원자 성분이 5개 이하의 원자를 포함하는 분자인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 피분석물을 제공하는 상기 단계가 기체 형태의 상기 피분석물을 제공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 피분석물을 제공하는 상기 단계가 전기 방전관에서 상기 기체 피분석물을 유지하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 피분석물의 응답을 모니터하는 상기 단계가 상기 전기 방전관의 전기 임피던스를 모니터하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 복사를 가하는 상기 단계가 상기 복사의 크기를 주기적으로 변화시키는 단계를 포함하고, 상기 전기 임피던스를 모니터하는 단계가 상기 크기가 변하는 것과 동시에 변화하는 상기 임피던스 성분을 모니터하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 복사를 가하는 상기 단계가 상기 동위원소 보유종을 온입한 하나 이상의 레이저용 매질(lasing medium)을 가지는 하나 이상의 레이저를 작동시키는 단계 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 하나이상의 레이저가 복수의 상기 상이한 동위원소를 갖는 상기 동위원소 보유종을 혼합한 레이저용 매질이 들어있는 단일 레이저를 포함하며, 상기 하나 이상의 레이저를 작동시키는 단계가 상기 전이 에너지에 대응하는 상기 복수의 파장에서 상기 단일 레이저가 레이저를 발산하도록 작동시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 단일 레이저를 작동시키는 단계가 상기 단일 레이저를 상기 복수의 파장으로 연속적으로 조정하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 피분석물을 제공하는 상기 단계가 기체 형태로 상기 피분석물을 제공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항 및 제 2 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 피분석물에서 상기 복수의 동위원소가 탄소, 산소 및 질소로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소들의 복수의 동위원소인 것을 특징으

로 하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 동위원소 보유종이 탄소 산화물, 수소, 질소, 산화물, N_2 , H_2O 및 이들 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 동위원소 보유종이 이산화탄소인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항 및 제2항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 복수의 동위원소가 안정한 동위원소인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 피분석물을 시험 대상으로부터 유도하여 상기 피분석물에 있는 상기 안정한 동위원소의 양이 상기 시험 대상의 특성에 따라 변하게 하고, 그에 따라 상기 상이한 파장에 대한 상기 응답의 크기가 상기 시험 대상의 특성을 나타내도록 하는 단계를 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 시험 대상이 살아있는 유기체이며, 상기 피분석물을 유도하는 상기 단계가 상기 유기체를 상기 안정한 동위원소 중 하나를 함유하는 하나이상의 시약에 노출시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

복수의 동위원소를 함유하고 있는 동위원소 보유종을 포함하는 피분석물의 동위원소 조성을 측정하는 장치에 있어서, 상기 동위원소 보유종이 여기 상태로 존재하고, 그에 따라 상이한 동위원소를 함유하고 있는 여기 동위원소 보유종이 상이한 전이 에너지를 가지도록 비평형 조건하에 상기 피분석물을 제공하는 수단; 상기 상이한 전이 에너지에 대응하는 복수의 파장으로 상기 피분석물에 복사를 가하여, 상기 파장의 각각에 가해진 복사를, 상기 상이한 동위원소들을 함유하고 있는 상기 피분석물 중에 존재하는 여기된 동위원소 보유종과 선택적으로 상호작용시키는 수단; 및 가해진 복사에 대한 상기 피분석물의 응답을 모니터링하여 상기 파장 각각에 대한 상기 응답의 크기를 측정하는 수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 복사를 가하는 수단이 하나 이상의 레이저용 매질을 함유하는 하나 이상의 레이저를 포함하며, 상기 하나 이상의 레이저용 매질은 상기 동위원소 보유종을 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 하나 이상의 레이저가 복수의 상기 동위원소와 함께 상기 동위원소 보유종을 포함한 레이저용 매질을 가지는 단일 레이저를 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 레이저용 매질이 기체 상태인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 21

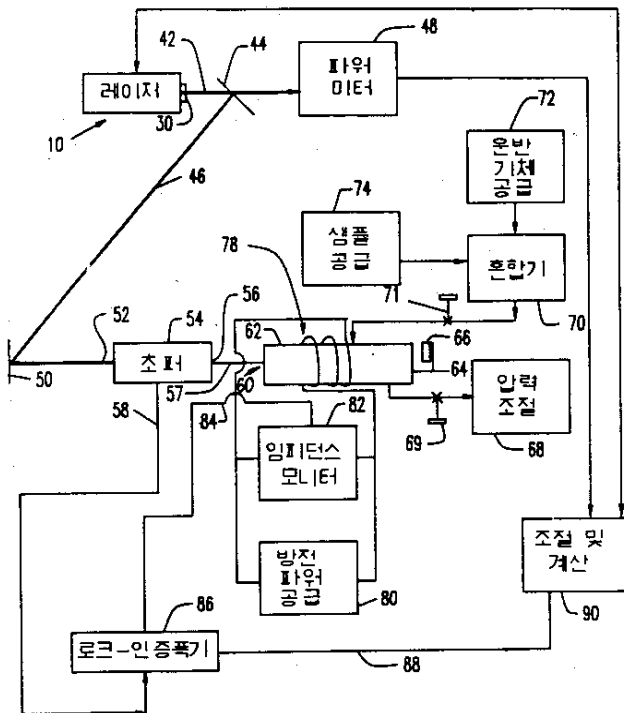
제17항에 있어서, 상기 피분석물을 제공하기 위한 상기 수단이 전기 방전관에서 상기 피분석물을 기체 상태로 유지하는 수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 22

제17항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 피분석물의 응답을 모니터링하는 수단이 상기 방전의 전기 임피던스를 모니터링하는 수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

도면

도면1



도면2

