

УДК 543.42;621.373.826

ПЕРЕСТРАИВАЕМЫЕ ДИОДНЫЕ ЛАЗЕРЫ ДЛЯ АНАЛИТИКИ И ДИАГНОСТИКИ

© 2023 г. М. А. Большов^{а, *}, Ю. А. Курицын^а, В. В. Лигер^а, В. Р. Мироненко^а, Я. Я. Понуровский^б

^аИнститут спектроскопии Российской академии наук
ул. Физическая, 5, Троицк, Москва, 108840 Россия

^бИнститут общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mbolshov@mail.ru, bolshov@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 23.05.2023 г.

После доработки 06.06.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Диодные лазеры (ДЛ) непрерывного действия с перестраиваемой длиной волны излучения нашли широкое применение в самых различных областях аналитической спектроскопии и диагностики. Перестраиваемые ДЛ работают в ближней и средней ИК-области спектра, поэтому они успешно используются для детектирования большого числа простых молекул, представляющих интерес для экологического мониторинга атмосферы, контроля производственных процессов, диагностики процессов в до- и сверхзвуковых газовых потоках. Отсутствие коммерческих ДЛ, работающих в спектральном диапазоне короче 400 нм, ограничило их использование в элементном анализе, поскольку резонансные линии подавляющего большинства свободных атомов элементов лежат в области 250–400 нм. Настоящий обзор посвящен обсуждению разнообразных вариантов применения ДЛ непрерывного действия, которые малоизвестны химикам-аналитикам. Кратко перечислены основные характеристики таких лазеров и обсуждены их достоинства, обеспечившие их успешное применение, как в решении традиционных задач аналитической спектроскопии, так и для диагностики параметров удаленных газовых объектов, включая диагностику процессов горения в смешивающихся газовых потоках.

Ключевые слова: диодные лазеры, абсорбционная спектроскопия, газовый анализ, диагностика горячих зон.

DOI: 10.31857/S0044450223100055, **EDN:** ZHBQJF

Диодные лазеры (ДЛ) непрерывного действия с перестраиваемой частотой излучения нашли широкое применение в самых разнообразных областях аналитической спектроскопии и диагностики [1–12]. Диодные лазеры обладают рядом уникальных характеристик, обеспечивших их разнообразное применение как для локального, так и для дистанционного определения аналитов и/или параметров зондируемых сред:

1. Коммерчески доступные ДЛ с распределенной обратной связью (РОС-ДЛ) работают в одномодовом режиме при комнатной температуре в спектральном диапазоне ~760 нм–3 мкм;

2. Одномодовые ДЛ обладают узкой спектральной шириной излучения ($<10^{-3}$ см⁻¹ или $<10^{-4}$ нм в спектральном диапазоне 1 мкм), которая существенно уже типичной ширины линии поглощения свободных атомов и молекул (~0.05 нм). Столь малая спектральная ширина линии ДЛ устраняет необходимость использования габаритных и дорогостоящих оптических спектрометров для спектральной селекции полезного аналитического сигнала;

3. Длина волны излучения ДЛ может перестраиваться быстро за время порядка 1 мкс в диапазоне 0.1–0.3 нм за счет изменения тока инжекции или более медленно за время порядка секунды в диапазоне 1–1.5 нм за счет изменения температуры лазерного чипа;

4. Мощность ДЛ, используемых в аналитике, может варьироваться в пределах 1–50 мВт. Такая мощность достаточна для регистрации сигнала, прошедшего через исследуемую газовую среду даже при больших длинах оптического пути и значительном неселективном поглощении;

5. Излучение ДЛ может быть легко сколлимировано простой оптической системой и доставлено к достаточно удаленному объекту. Как правило, выходящее из лазерного чипа излучение эффективно вводится в одномодовый световод и может доставляться без потерь на большие расстояния.

6. Диодные лазеры очень компактны, в результате чего сенсоры на их основе имеют малые габариты и вес;

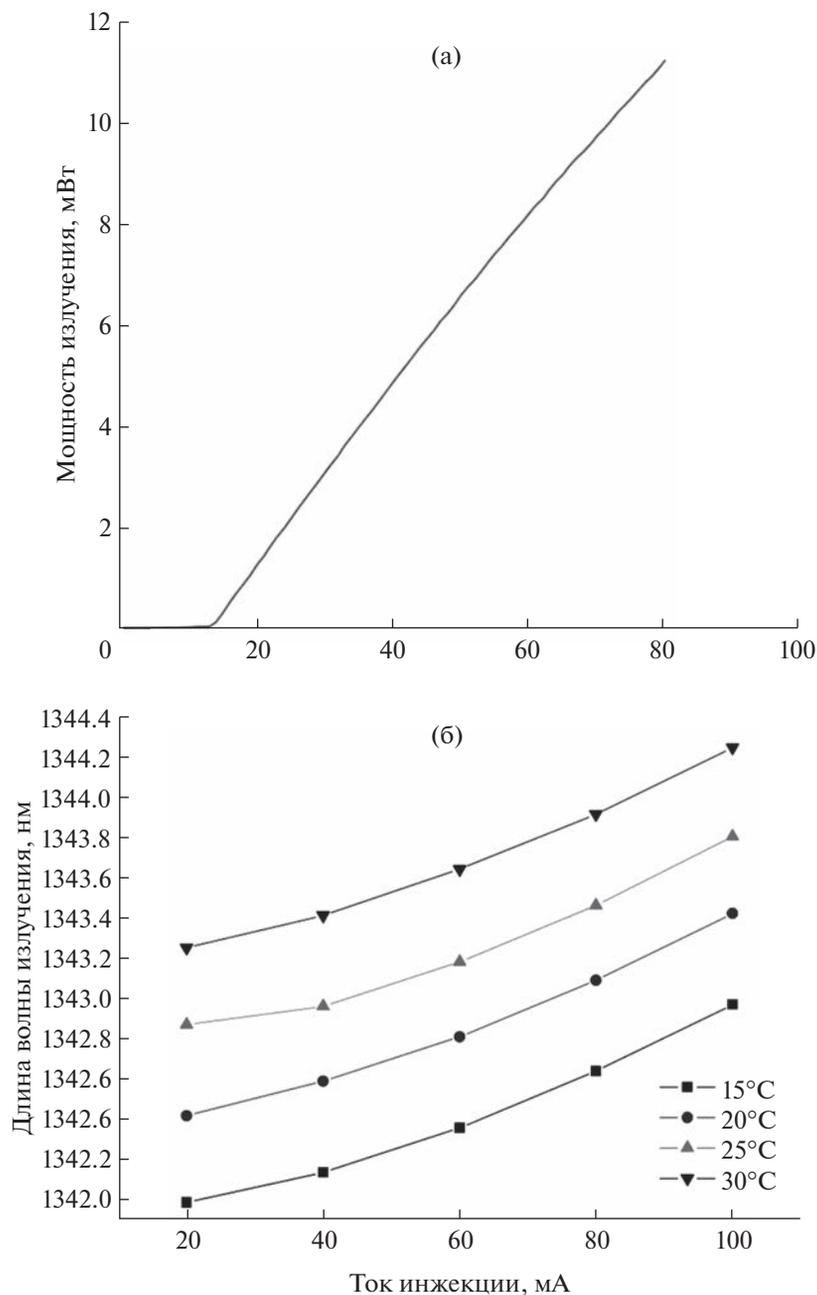


Рис. 1. Зависимости мощности излучения типичного лазера с распределенной обратной связью (а) и длины волны излучения (б) от тока инжекции.

7. Диодные лазеры простейших конструкций сравнительно дешевы, что обеспечивает приемлемые стоимости спектрометров на их основе.

Зависимости мощности излучения и длины волны от тока инжекции для типичного однододового ДЛ приведены на рис. 1. С увеличением тока инжекции через лазерный чип возрастает мощность и увеличивается длина волны излучения. К сожалению, у большинства наиболее широко применяемых РОС-ДЛ перестроечная характеристика (зависимость частоты излучения от

тока) нелинейна, и это создает определенные проблемы при обработке результатов измерений.

В настоящем обзоре приведены примеры использования ДЛ в различных областях аналитической спектроскопии при определении содержания атомарных или молекулярных компонентов в образцах различного агрегатного состояния и для определения параметров горячих зон (температуры, парциального и полного давления газовых смесей).

ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ
ДИОДНЫХ ЛАЗЕРОВ

Комбинированный метод определения изотопов урана. Определение изотопов урана ^{235}U , ^{238}U является важнейшей задачей аналитического контроля при производстве ядерных материалов и переработке ядерных отходов. Традиционно эта задача решается достаточно дорогими методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), масс-спектрометрией с термической ионизацией (МСТИ) или нейтронно-активационным анализом. Элегантным методом определения малораспространенного изотопа ^{235}U на фоне основного изотопа ^{238}U оказалась комбинация метода лазерного испарения твердого материала (лазерной абляции) и метода лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) [13] или атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) [14] с использованием перестраиваемого излучения ДЛ. В работах [13, 14] описаны методики определения минорного изотопа урана в твердом образце на фоне доминирующего содержания основного изотопа ^{238}U . Образцами служили три спрессованные таблетки графита, равномерно перемешанного с оксидом урана с содержаниями изотопа ^{235}U 0.714% (естественное содержание изотопа), 0.204 и 0.407% (оксид урана, обедненный по ^{235}U).

Излучение импульсного твердотельного лазера на неодимовом стекле фокусировалось на поверхность твердого образца, и область плазмы испаренного материала просвечивалась излучением перестраиваемого по частоте ДЛ. Наибольший изотопический сдвиг для изотопов ^{235}U , ^{238}U наблюдается для атомарных линий 682.6913 нм (^{238}U) и 682.6736 нм (^{235}U) и составляет величину $\Delta\nu^{238-235} = -0.3798 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\lambda = 17.7 \text{ пм}$). В эксперименте ДЛ включался в момент генерации короткого испаряющего импульса твердотельного лазера, а частота ДЛ сканировалась в области линий поглощения изотопов.

Регистрация прошедшего излучения ДЛ (ААС) или флуоресценции свободных атомов урана (ЛИФ) проводилась только за промежуток времени, длительность и начало которого выбирались по максимальному значению сигнал/шум. При лазерной абляции формируется сгусток плазмы испаренного материала над поверхностью мишени, и эта плазма разлетается от поверхности, в результате чего концентрация испаренного материала существенно уменьшается во времени. При этом и сплошной фон, определяемый излучением плазмы, также уменьшается во времени, в результате чего существует пространственно-временное окно, в течение которого величина сигнал/шум максимальна. Пример регистрации спектров флуоресценции изотопов урана для трех образцов с различными содержаниями минорного изотопа

приведен на рис. 2. Важно отметить, что исключительно узкая ширина линии излучения ДЛ позволила не использовать оптический монохроматор для спектральной фильтрации полезного аналитического сигнала. При этом на рисунке отчетливо видна сверхтонкая структура излучения флуоресценции, которую методами оптической спектроскопии возможно разрешить только габаритными и дорогостоящими тройными монохроматорами. Пределы обнаружения составили 0.6 мг/г (ЛИФ) и 0.1 мг/г (ААС).

Определение скорости потока газа. Скорость потока газа является важным параметром при диагностике различных процессов в потоках. Наиболее простым методом измерения скорости потока является измерение доплеровского сдвига максимума линии поглощения какой-либо тестовой молекулы. Использование для таких измерений узкополосных ДЛ обеспечивает и достаточную простоту, и точность измерения скорости. Излучение ДЛ разделяется на два луча, которые пересекают поток в противоположных направлениях под некоторым углом θ . Определяются максимумы линии поглощения тестовой молекулы при зондировании потока под углом 90° к направлению потока и под углами к направлению потока $\pm\theta$. Легко показать, что сдвиг максимумов линии поглощения при зондировании потока под углами $\pm\theta$ будет равен: $\Delta\nu_D = 2V/cv_0\sin\theta$, где V – скорость потока, c – скорость света, v_0 – максимум линии поглощения при нормальном зондировании потока. Использование двух направлений зондирования $\pm\theta$ удваивает разность измеряемых сдвигов, т.е. увеличивает точность измерения скорости. Для ДЛ ближнего ИК-диапазона доплеровский сдвиг приблизительно равен $3 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ на скорость 1 м/с. Обсуждение точности оценки скорости потока и особенности такой оценки при неоднородном потоке приведены в работе [15].

АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
С ДИОДНЫМИ ЛАЗЕРАМИ

Наибольшее распространение получил метод абсорбционной спектроскопии с диодными лазерами (ДЛАС).

Элементный анализ. В 80–90-х гг. прошлого века были разработаны методики определения малых содержаний элементов методом ДЛАС в пламенах или графитовых атомизаторах [16]. Первые опыты по определению щелочных металлов оказались вполне успешными; были заметно снижены пределы обнаружения аналитов методом ДЛАС в сравнении с методом ААС с классическими источниками резонансного излучения типа ламп с полым катодом. Однако ахиллесовой пятой ДЛАС явилось отсутствие диодных лазеров, излучающих в УФ-диапазоне спектра короче 400 нм, где

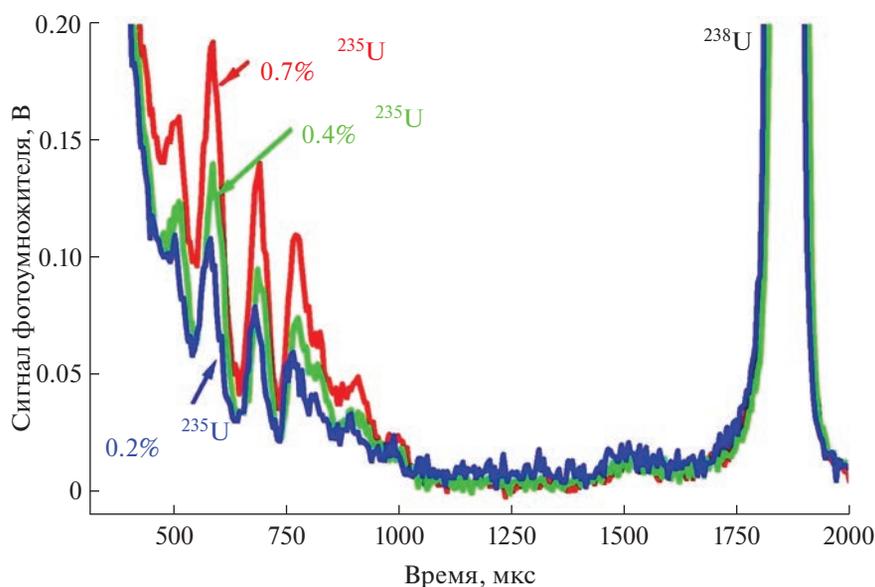


Рис. 2. Спектры флуоресценции трех образцов урана с концентрациями ^{235}U 0,2, 0,4 и 0,7%. Начало регистрации спектров совпадает с импульсом испаряющего лазера. Флуоресценция основного изотопа ^{238}U регистрируется примерно через 750 мкс после начала регистрации, когда концентрация испаренного материала в зоне зондирования существенно уменьшилась [13].

лежат сильные резонансные линии подавляющего большинства элементов. Поэтому метод ДЛАС оказался непригодным для элементного анализа.

Молекулярная спектроскопия. Метод ДЛАС стал наиболее востребованным для определения концентрации молекул в различных газовых смесях, а также для бесконтактного определения параметров горячих зон и процессов, в них протекающих.

В методе ДЛАС зондирующее излучение ДЛ проходит через исследуемый газовый объект, а система регистрации измеряет интенсивность прошедшего излучения. Длина волны ДЛ перестраивается в пределах выбранного спектрального диапазона и при совпадении длины волны ДЛ с линией поглощения тестовой молекулы регистрируется уменьшение интенсивности прошедшего излучения ДЛ. Если линия поглощения достаточно сильная ($\Delta I/I_0 \geq 10^{-3}$), то возможно прямое детектирование этого провала. Для регистрации слабых линий разработаны модуляционные варианты ДЛАС, которые будут обсуждаться ниже.

ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГОРЯЧИХ ЗОН

Режим измерения прямого поглощения. Метод ДЛАС широко используется для диагностики параметров горячих зон, в частности для бесконтактной диагностики процессов горения в смешивающихся потоках топлива (водород, углеводороды) и окислителя (кислород, воздух) [5–8]. Основными параметрами, подлежащими постоянному контролю, являются температура, кон-

центрация основных молекулярных компонентов смеси, полное давление в зоне горения. Ключевым достоинством ДЛАС как метода такой диагностики является “бесконтактность”, поскольку любое измерительное устройство типа термопары, введенное в поток, искажает тепловое и гидродинамическое поле вокруг такого объекта, что приводит к существенному искажению результатов измерений. Зондирующий луч ДЛ никак не влияет на пространственное и временное распределение тепловых и акустических полей в зондируемой области и обеспечивает правильное определение требуемых параметров среды.

Измерение температуры газовой среды методом ДЛАС основывается на предположении о термодинамическом равновесии (ТДР) в зоне горения. Это предположение выполняется при характерных временах процессов порядка долей миллисекунд и при полном давлении газовой смеси больше 0,1 атм. Перестраивая длину волны излучения ДЛ можно зарегистрировать интенсивности разных линий поглощения и по их отношению определить температуру. При выполнении условия ТДР распределение молекул по энергетическим уровням подчиняется закону Больцмана, и отношение интегральных интенсивностей двух линий поглощения тестовой молекулы R с различными нижними уровнями $E_{1,2}$ подчиняется соотношению

$$R = \left(\frac{S_1}{S_2} \right)_{T_0} \exp \left[- \frac{hc\Delta E}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right],$$

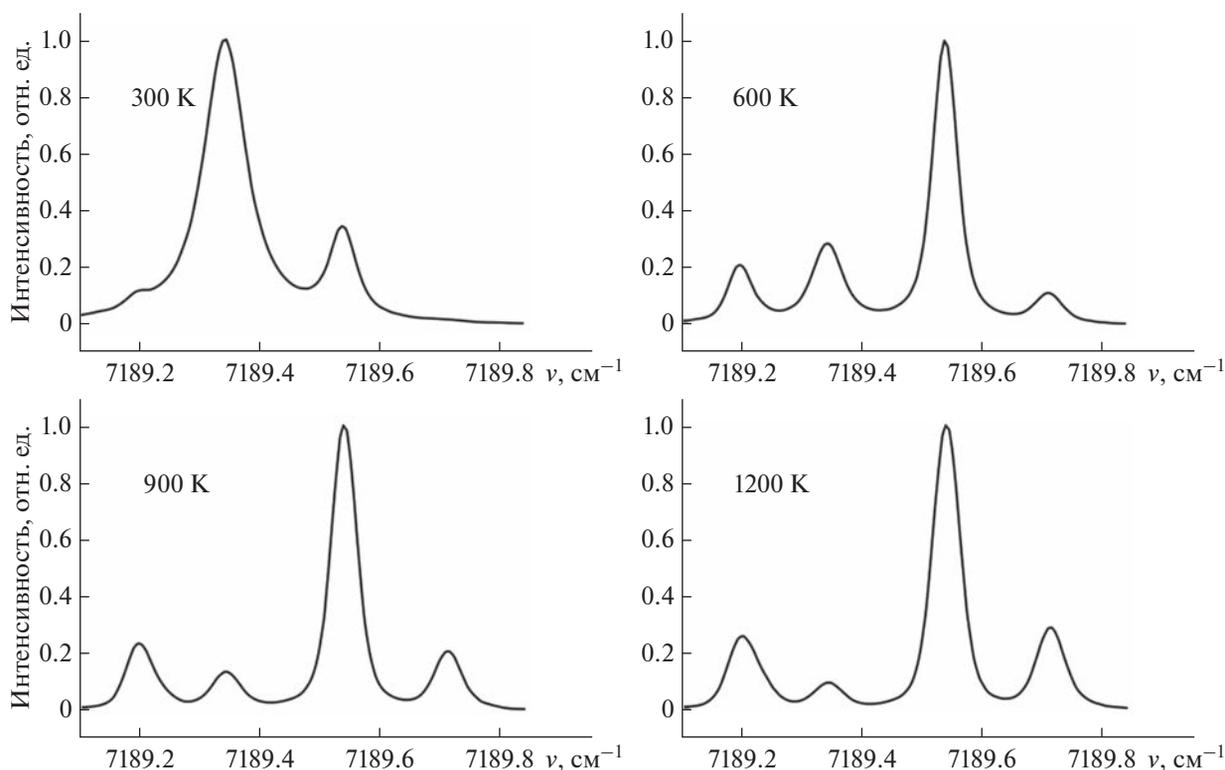


Рис. 3. Спектры молекулы воды, рассчитанные для разных температур на основании спектроскопических баз данных.

где $S_{1,2}$ – интенсивности линий для некоторой температуры T_0 ; ΔE – разность энергий нижних уровней; T – температура; h, c, k – мировые константы.

Типичные параметры зон горения в газовых потоках: размер тестируемой зоны 70–150 мм, полное давление смеси 0.1–3 атм, температура до 3000 К, длительность процесса горения 0.1–10 с, топливо – водород, углеводороды, скорости потоков до $M \sim 2-3$ (M – число Маха). Наибольшее число работ с РОС-ДЛ посвящено детектированию молекул воды, которая является конечным продуктом реакции горения углеводородов и концентрация которой на последних стадиях процесса определяет эффективность использования топлива.

В зависимости от конкретных условий процесса горения выбирают оптимальные схемы метода ДЛАС. В цикле работ [17–19], выполненных совместно с Объединенным Институтом Высоких Температур (ОИВТ), исследовалось развитие процесса горения водорода или этилена при статическом давлении в потоке ~ 150 Торр и скорости потока $M = 2$. В этих условиях линии поглощения воды достаточно узкие и удалось найти спектральный диапазон, в котором лежат три линии с небольшим перекрытием крыльев. Эти линии имеют различные нижние уровни энергии и населенность этих уровней, а, следовательно, и интенсивность линий зависит от температуры

смеси. Используя спектроскопические базы данных [20], были рассчитаны интенсивности выбранных линий для разных температур. Результаты расчета приведены на рис. 3, который демонстрирует сильное изменение соотношений интенсивностей линий для разных температур.

Опыты проводились в ОИВТ на экспериментальном стенде, в конструкцию которого был введен оптический блок с парами окон для ввода и вывода пучка, зондирующего ДЛ, пересекающего поток газов в перпендикулярном направлении. Зондировались различные участки зоны горения. Процесс горения в смешивающихся потоках водорода и воздуха инициировался и поддерживался электрическим разрядом. Время одного пуска установки составляет 0.5 с, разряд включается после выхода потока на квазистационарный режим и поддерживается 80–100 мс. Инжекция топлива включается через 20–30 мс после начала разряда и выключается через 20–30 мс после его окончания. Отметим, что горение прекращается в момент выключения разряда.

При исследовании нестационарных процессов быстрая перестройка длины волны ДЛ позволяет многократно сканировать исследуемый газовый объект. Длину волны ДЛ можно просканировать во всем диапазоне перестройки за ~ 1 мс. За времена развития нестационарного процесса ~ 1 с возможно прозондировать интересующий нас объект 10^3 раз.

При этом реально важные события развиваются только на определенном временном интервале всего процесса.

В работе [17] разработан метод первичной обработки массива данных, который позволяет найти наиболее важные и интересные этапы исследуемого нестационарного процесса. Зарегистрированные спектры первоначально обрабатывались путем преобразования зарегистрированных сканов в двумерное изображение. Это значительно упрощало первоначальный общий обзор зарегистрированного цикла и позволяло быстро выделить основные временные этапы развития процесса горения.

Пример записи одного пуска приведен на рис. 4. Полученные за один пуск экспериментальные результаты представляют собой массив данных, состоящий из 2×10^6 точек. Массив содержит запись ~ 600 сканов перестройки длины волны ДЛ в выбранном спектральном диапазоне. В каждом скане ток инжекции изменяется по пилообразному закону, причем в первой половине скана ток линейно нарастает, а во второй – линейно убывает. Полное время записи составляет 500 мс. Параметры режима в данном пуске были следующими: статическое давление в испытательной секции 130 Торр, расход водорода 0.5 г/с. Слева на рис. 4 приведено сконструированное двумерное изображение процесса, справа – спектры поглощения в окрестности 7189 см^{-1} , полученные путем усреднения по 60 соседним сканам. В интервале времени, обозначенном на рисунке (I), в камере находится воздух при давлении ~ 120 Торр. И на двумерном изображении, и на соответствующем этому интервалу времени спектре хорошо видна “холодная” линия 7189.344 см^{-1} (линия I). В конце интервала (I) поток в канале выходит на сверхзвуковой режим, статическая температура газа при этом составляет $T \approx 200 \text{ К}$, т.е. значительно ниже комнатной. Это приводит к вымораживанию паров воды, в результате чего в течение примерно 20–30 мс после начала пуска установки происходит ослабление, а потом и исчезновение линий поглощения воды, что отчетливо регистрируется и на двумерном изображении, и на соответствующем интервалу времени (II) спектре. В момент ~ 120 мс от начала пуска происходит включение разряда и примерно через 20 мс начинается инжекция топлива. В этот момент инициируется процесс горения, сопровождающийся быстрым подъемом температуры и появлением в зоне горения паров воды. На рисунке отчетливо видны высоко лежащие линии поглощения H_2O : 7189.715, 7189.541 и 7189.199 см^{-1} (линии 2, 3 и слабая линия, не вошедшая в обработку результатов). В то же время низко лежащая “холодная” линия 7189.344 см^{-1} заметно ослабла. Такой характер спектра сохраняется на всем интервале времени (III) примерно

50 мс, когда поддерживается процесс горения. По окончании этого времени процесс горения прекращается (IV), температура сверхзвукового потока быстро падает, что приводит к вымораживанию паров воды и исчезновению практически всех линий поглощения воды. Это хорошо видно на левом рисунке после примерно 200-й мс.

Для пуска, представленного на рис. 4, средние за указанный временной интервал температура зондируемой зоны и пересчитанное из концентрации молекул парциальное давление воды составили 1050 К и 21 Торр соответственно. Значение полного давления смеси в зондируемой зоне $P = 200$ Торр хорошо согласуется с независимыми измерениями датчиками статического давления.

Более сложной оказалась задача, которую пришлось решать в совместной работе с Центральным аэрогидродинамическим институтом имени профессора Н.Е. Жуковского (ЦАГИ). Требовалось определить температуру в потоке газовой смеси в зоне горения в камере испытательного стенда. Давление в потоке могло меняться до 3 атм, температура варьировалась в пределах 300–2000 К. В этих условиях линии поглощения уширяются до величин $\sim 0.2\text{--}0.5 \text{ см}^{-1}$, что исключает возможность нахождения спектрального диапазона $\sim 1\text{--}3 \text{ см}^{-1}$ с неперекрывающимися линиями поглощения. В такой ситуации схема ДЛАС с одним ДЛ, регистрирующим за один цикл перестройки несколько линий, перестает работать. Альтернативным решением является использование двух ДЛ, работающих в разных спектральных диапазонах. Такое решение позволяет выбирать сильные линии поглощения так, чтобы каждый лазер регистрировал одну уширенную и, желательнее, изолированную линию молекулы.

Новая конструкция ДЛАС была установлена на испытательном стенде Т-131 в ЦАГИ [21, 22]. Использовались два ДЛ, работавших в диапазоне 1.392 мкм ($\nu_1 = 7185 \text{ см}^{-1}$) и 1.343 мкм ($\nu_2 = 7444 \text{ см}^{-1}$). В процессе одного пуска включался сначала поток горячего воздуха при пониженном давлении, затем в определенный момент поток дросселировался заслонкой, давление и температура возрастали, и после определенного времени заслонка открывалась и поток охлаждался. Пример записи одного пуска установки приведен на рис. 5. Первичная обработка массива данных проводилась по описанной выше схеме. На рисунке отчетливо видна вся динамика развития процесса: I) начальный этап, при котором интенсивности линий соответствуют температуре горячего воздуха ($\sim 700 \text{ К}$) при пониженном давлении; II) этап с дросселированием, при котором растет температура, линии уширяются вследствие увеличения давления, при этом интенсивность “горячей” линии (1.343 мкм) растет; III) на этом этапе работы установки происходит отключение дросселя и воздухоподогре-

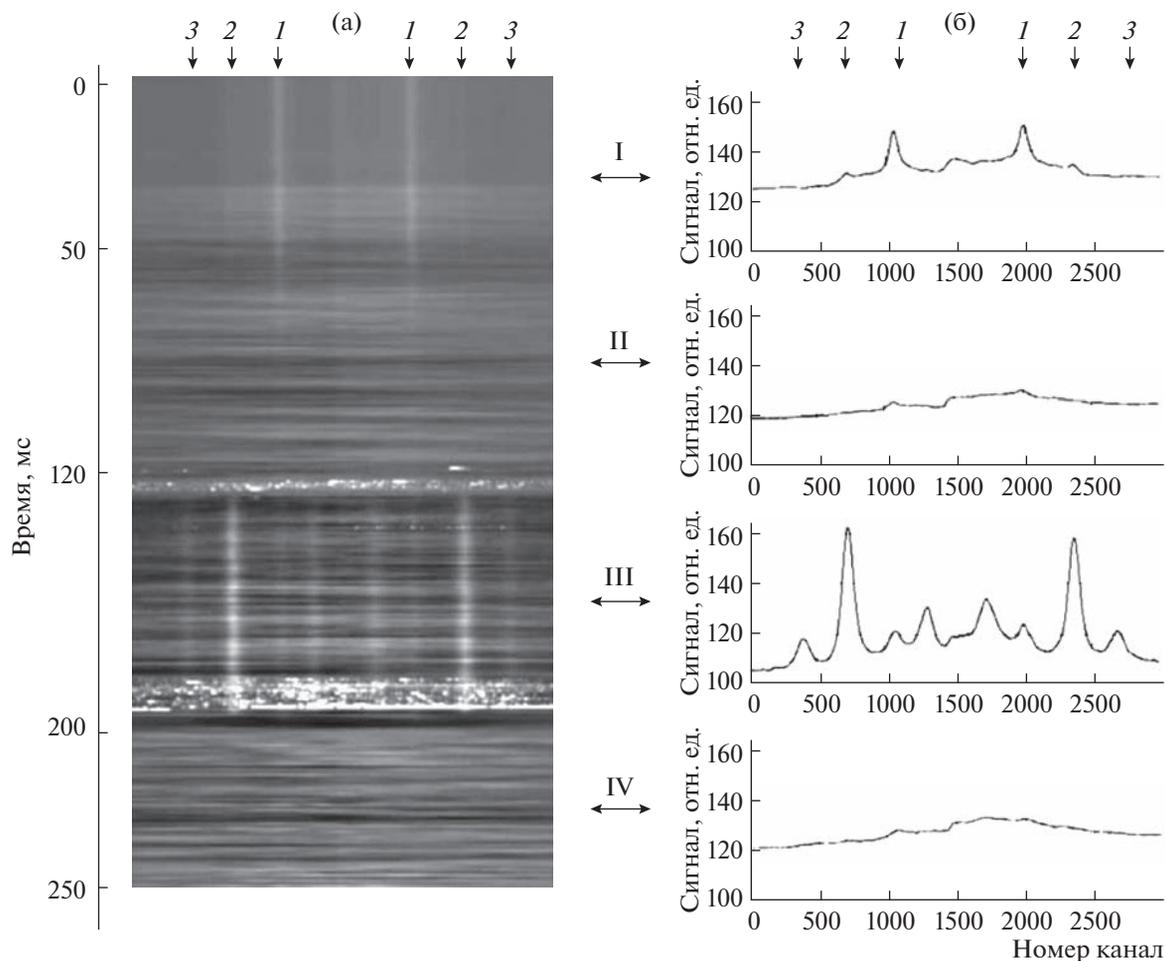


Рис. 4. Пример обработки массива данных, полученного в результате записи одного пуска силовой установки в ОИВТ РАН [17]. Слева показано двумерное изображение всех сканов, зарегистрированных за первые 250 мс. Справа – усредненные за 60 сканов спектры поглощения H₂O в разные интервалы развития процесса горения. Арабскими цифрами указаны положения максимумов линий поглощения, по которым проводилась последующая обработка. Идентификация линий: 1 – 7189.344, 2 – 7189.541, 3 – 7189.714 см⁻¹.

вателя; IV) завершение пуска, включается холодная продувка, воздух в камере остывает и температура понижается до ~400 К. Видно, что “горячая” линия на завершающем этапе практически исчезает, а интенсивность “холодной” восстанавливается.

Томографический вариант абсорбционной спектроскопии с диодными лазерами. До сих пор рассматривались варианты использования метода ДЛАС для диагностики газовых объектов, основанные на зондировании объекта одним пучком лазера диаметром порядка 1 мм. В этом случае определяются параметры исследуемого объекта вдоль одного выбранного направления. Как правило, исследуемый газовый объект имеет протяженный размер в трех измерениях, например зона горения и зона выхлопных газов в больших авиационных двигателях, горячие зоны тепловых турбин и т.п. Получить полную информацию о таких объектах можно только перемещая зондирующий луч ДЛ в

двух измерениях, что затрудняет и увеличивает продолжительность процесса диагностики. В случае определения параметров стационарных процессов получение полной картины хотя и требует большего времени, но возможно. Особенно остро встает вопрос в случае диагностики коротких, однократных процессов, особенно при невоспроизводимости условий в горячей зоне.

Для таких ситуаций разработана методика томографического анализа газового объекта. В этой методике луч ДЛ расщепляется оптическими устройствами на несколько лучей, которые пересекают исследуемую зону по различным траекториям в выбранном сечении, и каждый прошедший через объект луч регистрируется собственным оптическим детектором. Система регистрации одновременно обрабатывает сигналы всех приемников, что позволяет получить пространственное распределение искомых параметров одновремен-

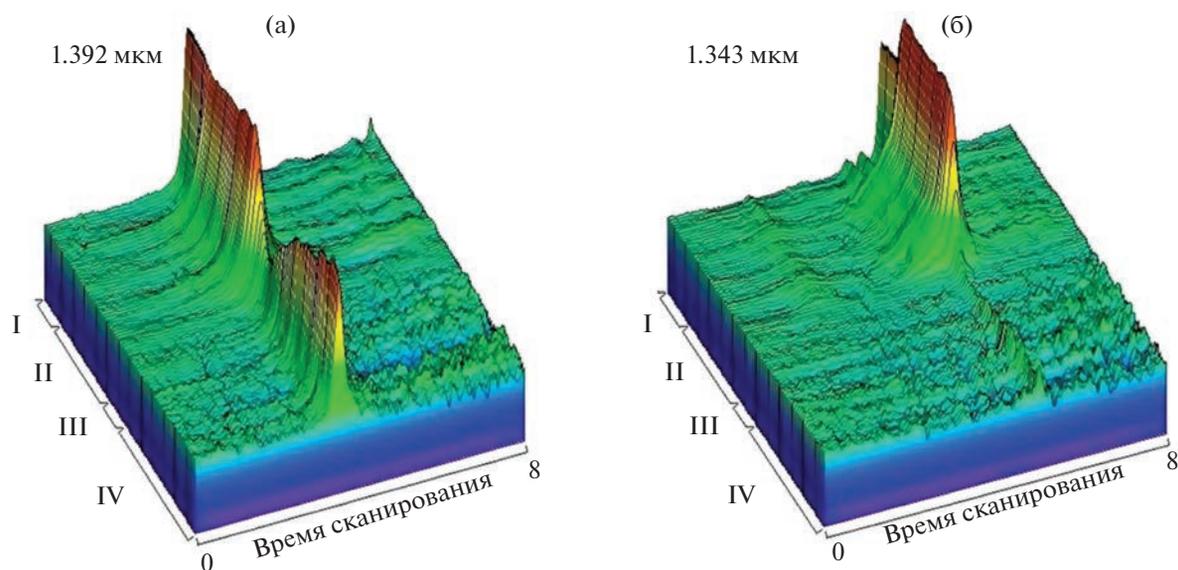


Рис. 5. 3D образы спектров поглощения, полученных в процессе одного запуска силового агрегата Т-131 в ЦАГИ [21] (объяснения см. в тексте).

но в каждом цикле пуска двигателя. Пример такой системы ДЛАС приведен на рис. 6, на котором показана оптическая система ДЛАС, условная геометрия эксперимента и приведены результаты определения температуры в потоке газов, исходящих из турбины сверхзвукового двигателя [23]. На рис. 6а ход зондирующих лучей указан сеткой прямых линий. Каждый луч, пройдя через зондируемую область выхлопных газов, попадает на соответствующий фотоприемник, сигнал с которого обрабатывается системой сбора и обработки данных. Такая методика использования ДЛАС дает более полную картину о процессах, происходящих в исследуемом объекте, однако она значительно сложнее технически, требует более сложной программы обработки результатов и, конечно, значительно дороже. Томографическая методика рассчитана на диагностику свободных газовых потоков, например выхлопов двигателей. Однако она неприменима для диагностики замкнутых объемов, например камер внутреннего сгорания.

Модуляционный режим абсорбционной спектроскопии с диодными лазерами. До сих пор обсуждались режимы прямого измерения интенсивности прошедшего через зондируемую область излучения ДЛ. Как уже отмечалось, такой режим реализуется для сравнительно сильных линий поглощения и в условиях, когда величина и флуктуации фона не слишком велики и интегральная интенсивность линий поглощения может быть определена с достаточной точностью. Ситуация усложняется, когда измерения приходится проводить в условиях значительных электрических и акустических шумов в объекте наблюдения и/или в регистрирующей аппаратуре. Для таких случаев разработан

вариант метода ДЛАС с дополнительной модуляцией длины волны излучения. Для этого к току инжекции через лазерный чип добавляется высокочастотный ток от дополнительного источника. Таким образом, помимо медленного сканирования частоты излучения ДЛ в пределах спектрального диапазона его перестройки со скоростями порядка 1 кГц производится быстрая модуляция его длины волны с частотой f порядка 50–100 кГц. Трюк заключается в том, что сигнал поглощения детектируется на частотах, кратных частоте модуляции: $f, 2f, \dots, nf$. В большинстве экспериментальных ситуаций основная область шумов располагается в низкочастотной области <20–30 кГц, поэтому регистрация сигнала на частотах больше 50 кГц приводит к снижению уровня шумов и увеличивает отношение сигнал/шум. За счет такого приема оказывается возможным регистрировать малые сигналы поглощения ($\Delta I/I_0 \leq 10^{-5-6}$). Пример эффективности такого варианта ДЛАС приведен на рис. 7 [24]. На левой панели показан результат регистрации линий поглощения методом прямого детектирования, а на правом – детектирование тех же линий модуляционной методикой. На левом рисунке видно уверенное детектирование линий при отсутствии избыточных шумов и полное исчезновение аналитического сигнала, когда включены избыточные шумов. На правом же рисунке линии поглощения уверенно детектируются с хорошим отношением сигнал/шум даже в присутствии избыточных шумов. Отметим, что в данном варианте модуляционного ДЛАС использовалась регистрация на первой производной частоты модуляции f .

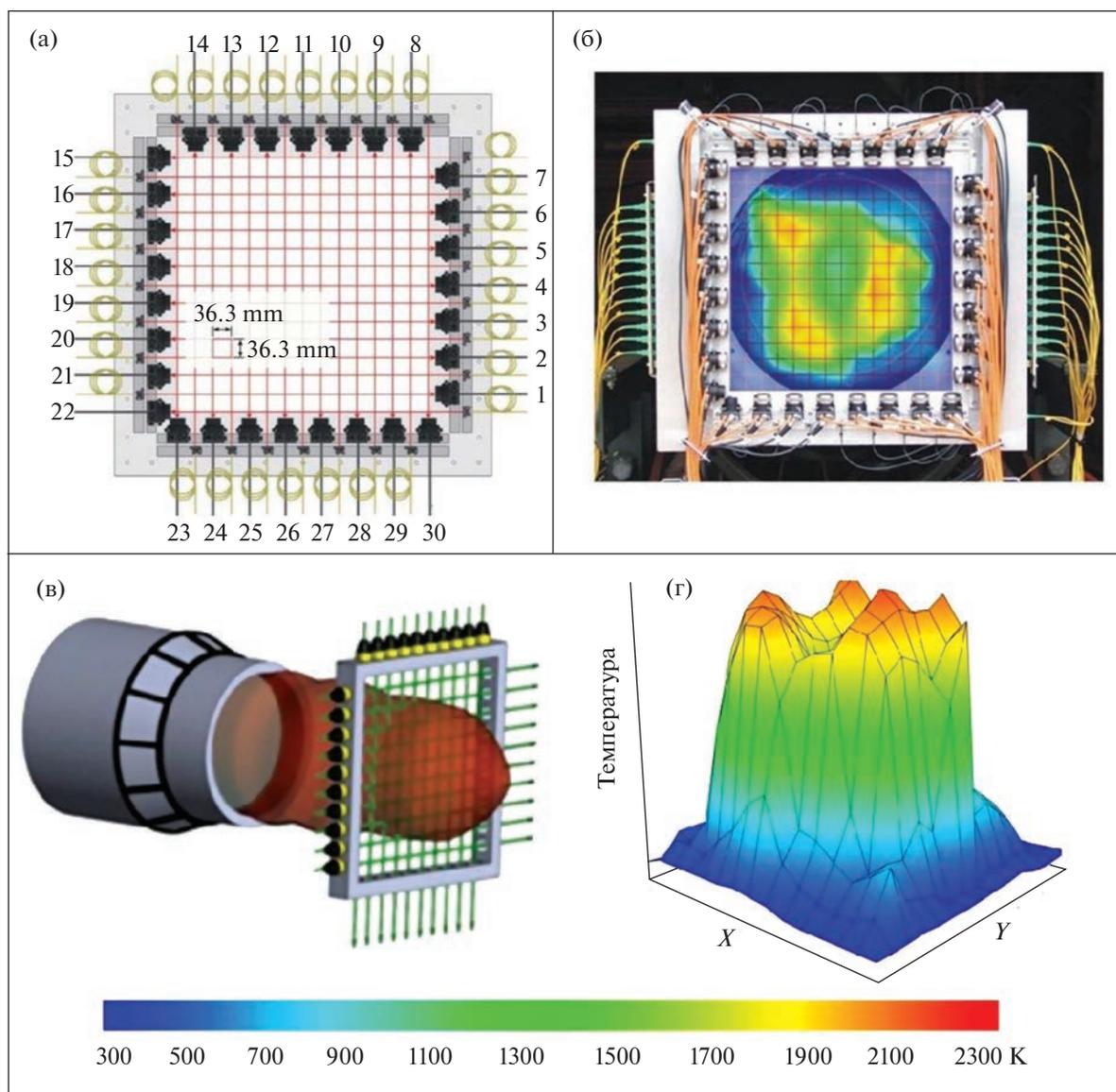


Рис. 6. Результат томографической диагностики выхлопных газов авиационного сверхзвукового двигателя [23]. Геометрия расположения зондирующих лучей диодного лазера и фотоприемников (а), вид реальной компоновки оптических элементов (б), расположение томографического устройства в струе выхлопных газов (в), 3D профиль распределения температуры в струе выхлопных газов (г).

ДРУГИЕ ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ДИОДНЫМИ ЛАЗЕРАМИ

Диагностика двигателей внутреннего сгорания. Схемы прямого детектирования и модуляционной ДЛАС успешно использовались несколькими группами для диагностики рабочих камер двигателей внутреннего сгорания (ДВС) [12]. Для совершенствования конструкций ДВС создавались специальные конструкции экспериментального цилиндра с оптическими окнами для ввода и вывода зондирующего луча ДЛ. Одна из таких схем эксперимента приведена на рис. 8 [25]. В данном

эксперименте использовались лазеры другого типа (квантово-каскадные лазеры), работающие в диапазонах 4.55, 4.59 мкм, в которых располагаются сильные линии поглощения CO. В эксперименте использовались два ДЛ, работавшие поочередно в импульсном режиме. На рис. 8б отчетливо видны провалы в излучении ДЛ, прошедшем через область зондирования, в момент совпадения длины волны ДЛ с линиями поглощения CO. Температура определялась по отношению интегральных интенсивностей поглощения на двух выбранных линиях. Особенностью данной схемы ДЛАС явилось детектирование поглощения при достаточно высоком давлении смеси (15–20 атм). При таком давлении

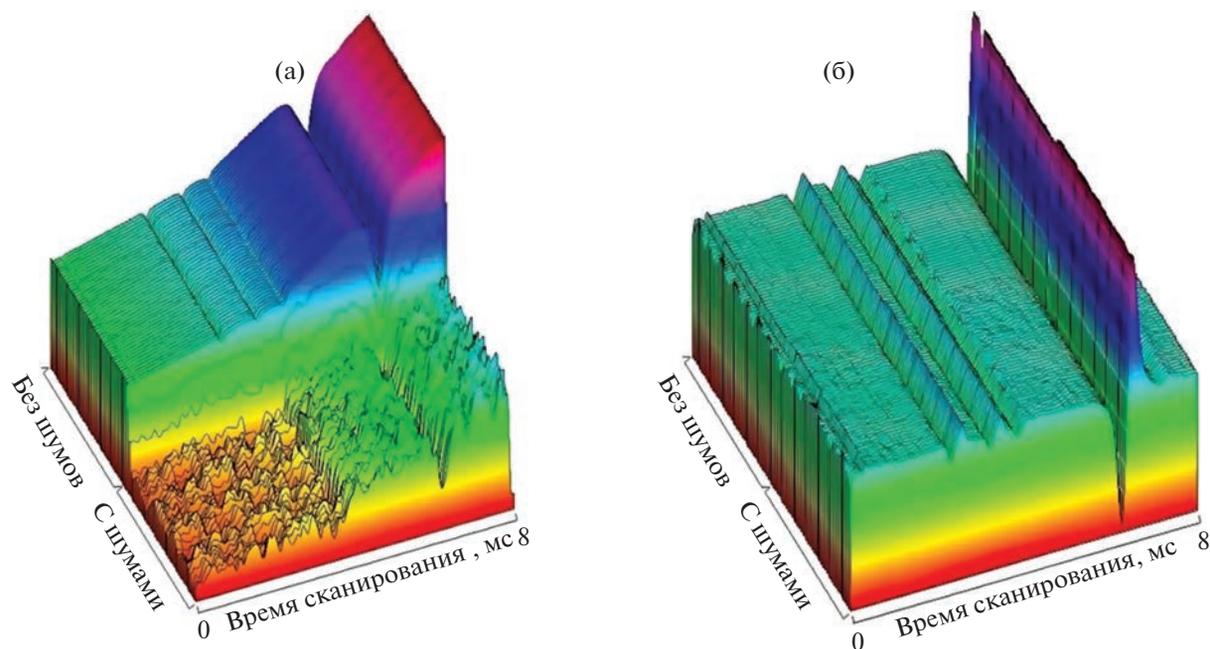


Рис. 7. Демонстрация эффективности модуляционного варианта абсорбционной спектроскопии с диодными лазерами (ДЛАС) [24]. 3D образ процесса, диагностированного методом регистрации прямого поглощения (а); такой же процесс, диагностированный методом модуляционного ДЛАС (б). При включении избыточных шумов линии поглощения полностью пропадают при прямом детектировании (а) и четко регистрируются методом модуляционной ДЛАС (б).

нии линии поглощения значительно уширяются. Использовался режим быстрой перестройки длины волны ДЛ, при котором лазеры перестраивались в пределах 2.8 см^{-1} с частотами порядка 100 кГц .

Контроль чистоты молекулярных примесей при производстве газообразных гидридов. Разработан комплекс аппаратуры и методы непрерывного контроля газообразных примесей CO_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 и др. в процессе низкотемпературной ректификационной очистки газообразных гидридов [26]. Высокочистые гидриды NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SiH_4 , GeH_4 являются важными компонентами в технологии изготовления электронных и оптоэлектронных изделий, и требования к чистоте изготавливаемых гидридов предъявляются достаточно

жесткие. Изменение примесного состава гидридов может существенно влиять на результаты его аттестации и на качество получаемых из него материалов. Перечень молекулярных примесей, аналитических линий и пределов обнаружения примесей приведен в табл. 1.

Основой приборов явились ДЛ ближнего ИК-диапазона от 0.7 до 2.0 мкм , где находятся полосы поглощения обертонов и составных частот исследуемых примесей. Системы обладают высокой чувствительностью и быстродействием при определении концентрации примеси. Благодаря компактности и низкому энергопотреблению они легко встраиваются в технологическое оборудование (в узлы ректификационной колонны) и

Таблица 1. Примеси, определяемые с помощью ДЛ-газоанализаторов [26]

Примесь	Длина волны регистрации, мкм	Гидриды	Предел обнаружения, мол. %
H_2O	1.391	NH_3 , PH_3	1×10^{-4}
NH_3	1.512	AsH_3	5×10^{-5}
C_2H_4	1.635	SiH_4	2×10^{-4}
CH_4	1.651	SiH_4	4×10^{-5}
CO_2	2.004	PH_3 , SiH_4 , AsH_3	1×10^{-4}
H_2S	1.601	AsH_3	1×10^{-3}
C_2H_2	1.531	PH_3 , SiH_4	1×10^{-3}

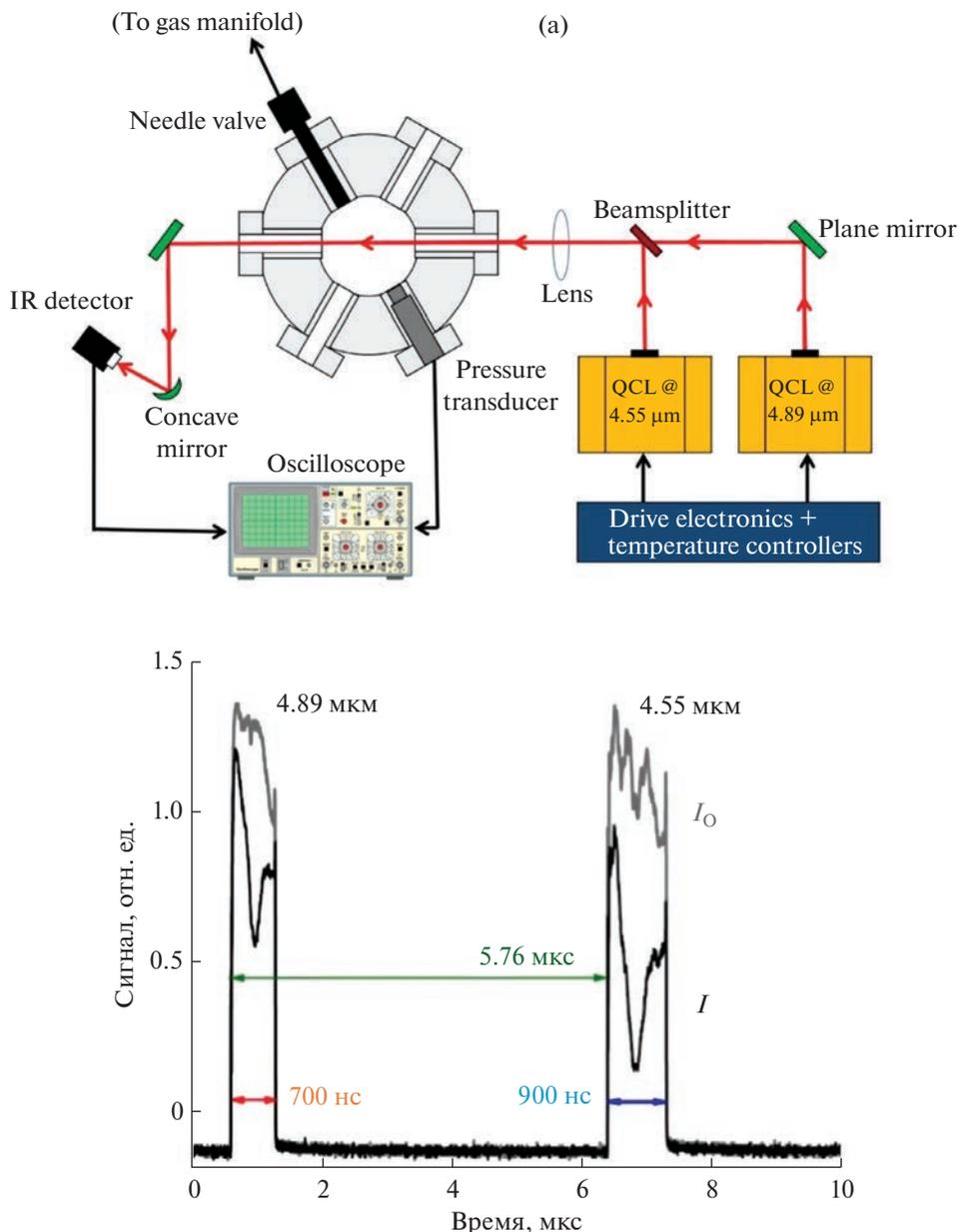


Рис. 8. (а): Схема диагностики процесса горения в цилиндре двигателя внутреннего сгорания [25]; QCL – два квантово-каскадных лазера. (б): Сигналы, зарегистрированные при сканировании диодных лазеров в окрестности линий поглощения молекул CO.

позволяют проводить непрерывный долговременный контроль степени очистки гидридов.

Для достижения высокой чувствительности использовались многопроходные оптические кюветы с волоконным входом для введения излучения ДЛ. Разработаны кюветы с базовой (геометрической) длиной 40 см. За счет многократного прохода зондирующего излучения внутри кюветы полная оптическая длина лазерного пучка достигала 25.5 м. Поскольку в подавляющем большинстве экспериментов метод ДЛАС используется для определения малых концентраций аналитов,

аналитический сигнал поглощения линейно зависит от длины оптического пути. Исследуемая газовая смесь могла отбираться и подаваться в кювету на различных этапах процесса ректификации. Для размещения кюветы в различных местах ректификационной колонны предусмотрено удаление кюветы от электронного блока управления на расстояние до 15 м. Разработаны новые модуляционно-корреляционные методы для надежной регистрации слабого молекулярного поглощения определяемой примеси на фоне сильного селек-

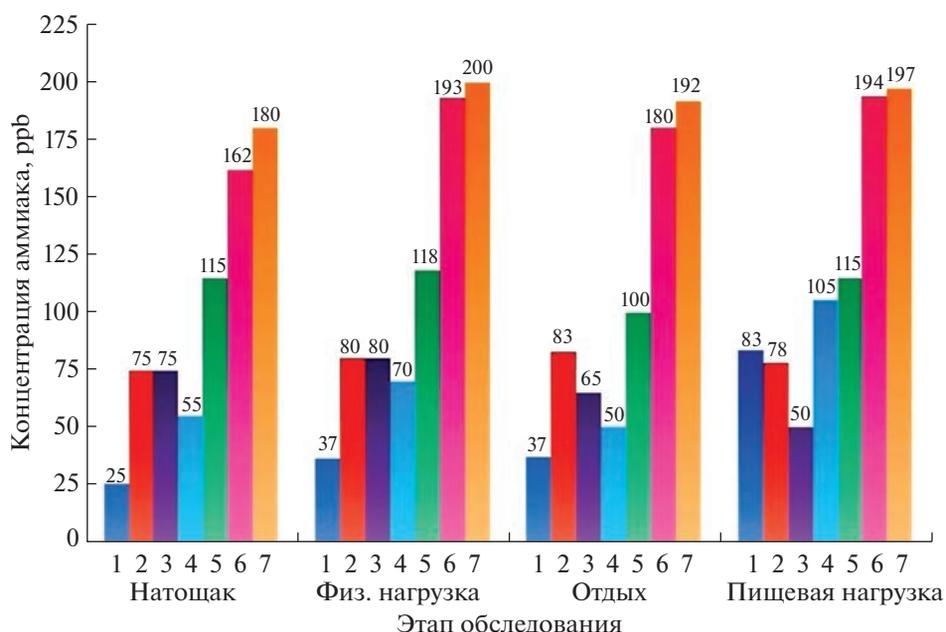


Рис. 9. Содержание аммиака в выдыхаемом воздухе здорового пациента и пациентов с язвенной болезнью в различных режимах и в состоянии ремиссии или обострения [9, 29]: 1 – здоровый; 2–4 – язвенная болезнь в фазе ремиссии; 5–7 – язвенная болезнь в фазе обострения. Отметим, что у здорового пациента во всех режимах, кроме пищевой нагрузки, содержание аммиака существенно ниже, чем у больных.

тивного поглощения основным молекулярным компонентом смеси (исследуемым гидридом).

В качестве примера эффективности разработанной методики контроля степени очистки отметим результаты по контролю степени чистоты аммиака. В процессе ректификации давление смеси аммиака не превышало 5 кПа, температура измерения 23°C. Контроль очистки длился более 1.5 сут. Среднее содержание примеси H_2O в аммиаке до и после очистки методом ректификации, по данным ДЛАС, составило соответственно 3.0×10^{-3} и $1.0 \times 10^{-5}\%$. Полученные результаты хорошо согласуются с данными газовой хроматографии.

Диагностика состояния пациента по выдыхаемому воздуху. Метод ДЛАС успешно применяется для медицинской диагностики [27]. В работах [28, 29] продемонстрирована возможность получения объективной информации о состоянии пациента, основанной на определении биомаркеров $^{12}CO_2$, $^{13}CO_2$, CH_4 , H_2S , NH_3 и H_2O в выдыхаемом воздухе. Разработан ДЛАС-спектроанализатор на трех ДЛ, излучающих на длинах волн 1.51, 1.60, 1.65 мкм. Диодные лазеры работают одновременно, что позволяет регистрировать сразу все интересующие биомаркеры. Выдыхаемый пациентом воздух попадал в кювету и регистрировались сигналы поглощения одновременно всех молекулярных примесей. Для увеличения чувствительности и точности детектирования аналитов использовалась многопроходная кювета Эррио с базой 30 см и полной длиной оптиче-

ского пути 26 м. За счет увеличения эффективной длины оптического слоя аналитический сигнал поглощения существенно увеличивался.

Клинико-физиологические испытания прибора проводились в рамках совместного проекта ИОФ РАН с РГМУ им. Н.И. Пирогова и ГКБ № 12 им. В.М. Буянова. Определялась граница физиологической “нормы” и возможная корреляция между отклонениями от “нормы” и наличием тех или иных заболеваний. На рис. 9 приведена гистограмма, показывающая концентрацию аммиака в выдыхаемом воздухе у людей относительно здоровых и с язвенной болезнью в фазе ремиссии и обострения. Видно, что концентрация аммиака в выдыхаемом воздухе здорового пациента существенно ниже, чем у пациентов с язвенной болезнью для всех исследованных режимов (натошак, нагрузка, отдых, пищевая нагрузка). Также отчетливо регистрируются отличия этого параметра у больных в состоянии ремиссии и обострения.

Контроль утечек метана на магистральных трубопроводах. Контроль технического состояния магистральных трубопроводов является важнейшей экономической и экологической проблемой. Одним из методов такого контроля является сенсор на основе ДЛАС для определения содержания метана в атмосфере около трубопровода. В ИОФ РАН разработан сенсор для детектирования метана в атмосфере, позволяющий определять концентрации в пределах 200 ppb – 1.7% (нижний концентрационный предел возгорания) [30]. Измерения

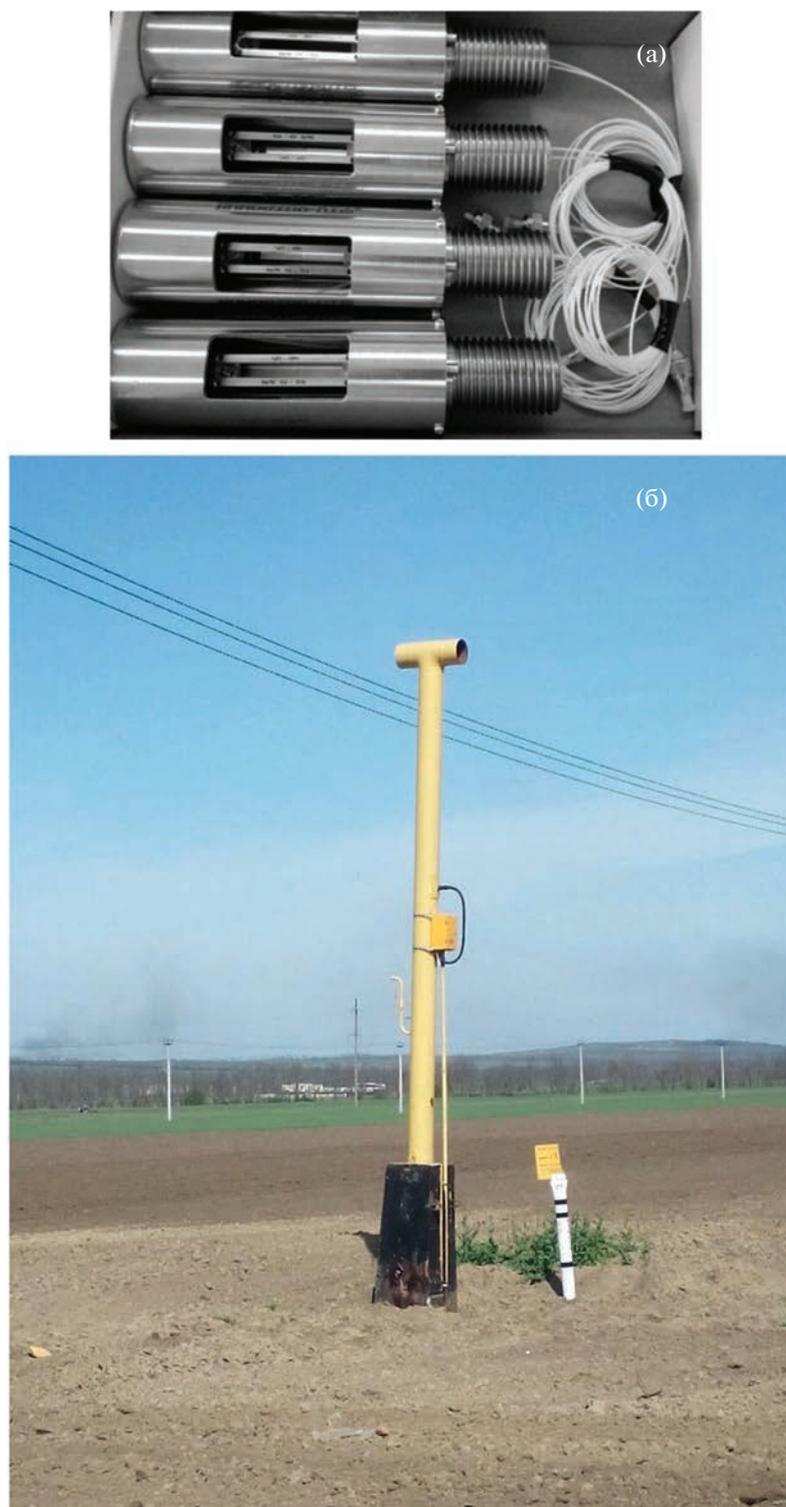


Рис. 10. Вид однопроходных кювет для детектирования метана в атмосфере около стойки, расположенной в 40 м от прохода трубопровода через автомобильную дорогу или ж/д полотно (а). Вид стойки с укрепленным на ней ДЛАС-детектором метана (б). Такие стойки установлены возле каждого из 60 пересечений трубопровода с магистралями.

проводятся в однопроходной кювете, сообщаемой с окружающим воздухом. Ввод и вывод из кюветы излучения ДЛ производится через опто-

волокно, укрепляемое на торцах кюветы с помощью специальных фланцев (рис. 10а). ДЛАС-сенсор монтируется на стойках, которые установлены в

местах “прокола” трубопровода под автодорогами и ж/д путями (рис. 106). Длина оптоволоконной линии достигает 60 км, что позволяет монтировать сенсоры на всех стойках вдоль трассы трубопровода и собирать информацию о концентрации метана на одном узле управления. Таких датчиков в Анапском Хабе южного потока более 60 шт. Они контролируют утечки метана в газопроводе в точках пересечения с авто- и ж/д магистралью.

* * *

В обзоре рассмотрены основы метода абсорбционной спектроскопии с диодными лазерами и приведены наиболее характерные примеры его применения для определения концентраций элементов и диагностики процессов в горячих зонах. Диодные лазеры с перестраиваемой длиной волны излучения являются уникальными источниками резонансного излучения. Длина волны ДЛ может перестраиваться с частотами до сотни МГц в пределах нескольких см⁻¹, что позволяет регистрировать поглощение на нескольких выбранных линиях аналита за времена порядка 0.1 мс. Ширина линии генерации ДЛ на 2–3 порядка меньше ширины линий поглощения свободных атомов и молекул в типичных аналитических условиях. За счет этого в сенсорах на основе ДЛ не требуется применение габаритных и дорогостоящих оптических спектральных приборов. Эти источники малогабаритны, управляются токами порядка сотен мА, они легко сопрягаются с отрезками оптических световодов, что позволяет передавать их излучение на сотни метров до объекта исследования без значительных потерь мощности.

Диодные лазеры используются в самых разнообразных аналитических и диагностических задачах. В обзоре приведены примеры их использования для регистрации изотопов урана, детектирования молекулярных примесей при производстве чистых гидридов, детектирования набора молекул в выдыхаемом воздухе с целью медицинской диагностики состояния пациента. Одной из важных задач, решаемых с помощью ДЛАС-сенсоров, является контроль утечек метана на магистральных трубопроводах России, общая длина которых превышает 170 тыс. км.

Важнейшей областью применения ДЛАС является бесконтактная диагностика горячих зон, до- и сверхзвуковых потоков газа, процессов в ударных трубах. Методом ДЛАС определяются температура исследуемого объекта, полное давление газа и парциальные давления молекулярных составляющих газового объекта. Для определения этих параметров проводится измерение интенсивностей двух (как минимум) линий поглощения тестовой молекулы, а температура определяется в предположении термодинамического равновесия в среде по отношению интенсивно-

стей линий, имеющих различные нижние уровни энергии перехода. Приведены примеры диагностики зон горения в смешивающихся потоках горючего и окислителя, процессов в камерах сгорания двигателей, в потоках газов, исходящих из силовых агрегатов авиационных двигателей.

Основная часть работ, рассмотренных в данном обзоре, выполнена с наиболее простыми ДЛ ближнего ИК-диапазона. В последние годы разработаны более дорогие полупроводниковые лазеры с большим диапазоном перестройки и на спектральный диапазон выше 3 мкм – так называемые квантово-каскадные лазеры. С использованием квантово-каскадных лазеров метод ДЛАС успешно используется для определения большого набора молекул и радикалов в зоне горения: C_nH_m, CO, CO₂, NH и др. [6], а также для экологического мониторинга, исследования атмосферных явлений [31–33].

Исследования выполнены в рамках Государственной Программы для Института спектроскопии РАН. Часть работ выполнялась в соответствии с грантом № 270ГРНТИС5/42613 от 08.08.2018 г. Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере и грантом Российского научного фонда № 19-19-00712 от 2022 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Imasaka T.* Diode lasers in analytical chemistry // *Talanta*. 1999. V. 48. № 2. P. 305. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(98\)00244-6](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(98)00244-6)
2. *Landgraf S.* Application of semiconductor light sources for investigations of photochemical reactions // *Spectrochim. Acta A*. 2001. V. 57. № 10. P. 2029. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00502-9](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00502-9)
3. *Zeller W., Naehle L., Fuchs P., Gerschuetz F., Hildebrandt L., Koeth J.* DFB lasers between 760 nm and 16 μm for sensing applications // *Sensors*. 2010. V. 10. № 4. P. 2492. <https://doi.org/10.3390/s100402492>
4. *Li J., Yu B., Zhao W., Chen W.* A Review of signal enhancement and noise reduction techniques for tunable diode laser absorption spectroscopy // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2014. V. 49. № 8. P. 666. <https://doi.org/10.1080/05704928.2014.903376>
5. *Bolshov M.A., Kuritsyn Yu.A., Romanovskii Yu. V.* Tunable diode laser spectroscopy as a technique for combustion diagnostics // *Spectrochim. Acta B*. 2015. V. 106. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.01.010>
6. *Goldenstein C.S., Spearrin R.M., Jeffries J.B., Hanson R.K.* Infrared laser-absorption sensing for combustion gases // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2017. V. 60. P. 132. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2016.12.002>
7. *Liu C., Xu L.* Laser absorption spectroscopy for combustion diagnosis in reactive flows: A review // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2018. V. 54. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1080/05704928.2018.1448854>

8. *Лигер В.В., Мироненко В.Р., Курицын Ю.А., Большов М.А.* Диагностика горячих зон методом абсорбционной спектроскопии с диодными лазерами (обзор) // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 127. № 1. С. 55. (*Liger V.V., Mironenko V.R., Kuritsyn Yu.A., Bolshov M.A.* Diagnostics of hot zones by absorption spectroscopy with diode lasers (Review) // Opt. Spectrosc. 2019. V. 127. № 1. P. 49.) <https://doi.org/10.1134/S0030400X19070166>
9. *Понуровский Я.Я.* Новое поколение газоаналитических систем на основе диодных лазеров // Аналитика. 2019. Т. 9. № 1. С. 68. <https://doi.org/10.22184/2227-572x.2019.09.1.68.7>
10. *Li J., Yu Z., Du Z., Ji Y., Liu C.* Standoff chemical detection using laser absorption spectroscopy: A Review // Remote Sens. 2020. V. 12. № 17. P. 2771. <https://doi.org/10.3390/rs12172771>
11. *Fu B., Zhang C., Lyu W., Sun J., Shang C., Cheng Y., Xu L.* Recent progress on laser absorption spectroscopy for determination of gaseous chemical species // Appl. Spectrosc. Rev. 2022. V. 57. № 2. P. 112. <https://doi.org/10.1080/05704928.2020.1857258>
12. *Farooq A., Alqaity A.B.S., Raza M., Nasir E.F., Yao S., Ren W.* Laser sensors for energy systems and process industries: Perspectives and directions // Prog. Energy Combust. Sci. 2022. V. 91. Article 100997. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.100997>
13. *Smith B.W., Quentmeier A., Bolshov M., Niemax K.* Measurement of uranium isotope ratios in solid samples using laser ablation and diode laser-excited atomic fluorescence spectrometry // Spectrochim. Acta B. 1999. V. 54. № 6. P. 943. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(99\)00022-1](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00022-1)
14. *Quentmeier A., Bolshov M., Niemax K.* Measurement of uranium isotope ratios in solid samples using laser ablation and diode laser atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta B. 2001. V. 56. № 1. P. 45. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00289-5](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00289-5)
15. *Li F., Yu X., Cai W., Ma L.* Uncertainty in velocity measurement based on diode-laser absorption in nonuniform flows // Appl. Opt. 2012. V. 51. № 20. P. 4788. <https://doi.org/10.1364/AO.51.004788>
16. *Zybin A., Schnürer-Patschan C., Bolshov M., Niemax K.* Elemental analysis by diode laser spectroscopy // Trends Anal. Chem. 1998. V. 17. P. 513. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(98\)00063-6](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(98)00063-6)
17. *Большов М.А., Курицын Ю.А., Лигер В.В., Мироненко В.Р., Леонов С.Б., Яранцев Д.А.* Применение диодной лазерной спектроскопии для измерения параметров газа при плазменно-индуцированном сверхзвуковом горении // Квантовая электроника. 2009. Т. 39. № 9. С. 869. (*Bolshov M.A., Kuritsyn Yu.A., Liger V.V., Mironenko V.R., Leonov S.B., Yarantsev D.A.* Measurements of gas parameters in plasma-assisted supersonic combustion processes using diode laser spectroscopy // Quantum Electron. 2009. V. 39. № 9. P. 869.) <https://doi.org/10.1070/QE2009v039n09ABEH014044>
18. *Большов М.А., Курицын Ю.А., Леонов С.Б., Лигер В.В., Мироненко В.Р., Савелкин К.В., Яранцев Д.А.* Измерение температуры и концентрации паров воды в сверхзвуковой камере сгорания методом абсорбционной спектроскопии // Теплофизика высоких температур. 2010. № 1. (доп. выпуск). С. 9.
19. *Bolshov M.A., Kuritsyn Yu.A., Liger V.V., Mironenko V.R., Leonov S.B., Yarantsev D.A.* Measurements of the temperature and water vapor concentration in a hot zone by tunable diode laser absorption spectrometry // Appl. Phys. B. 2010. V. 100. № 2. P. 397. <https://doi.org/10.1007/s00340-009-3882-4>
20. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J., Hashemi R., Karlovets E.V. et al.* The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2022. V. 277. Article 107949. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107949>
21. *Большов М.А., Курицын Ю.А., Лигер В.В., Мироненко В.Р., Колесников О.М.* Измерение параметров нестационарных газовых потоков методом диодной лазерной абсорбционной спектроскопии при повышенных давлении и температуре среды // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 122. № 5. С. 20. (*Bolshov M.A., Kuritsyn Yu.A., Liger V.V., Mironenko V.R., Kolesnikov O.M.* Measurements of parameters of transient gas flows by a diode laser absorption spectroscopy at elevated pressures and temperatures // Opt. Spectrosc. 2017. V. 122. № 5. P. 705.)
22. *Лигер В.В., Курицын Ю.А., Мироненко В.Р., Большов М.А., Понуровский Я.Я., Колесников О.М.* Измерение параметров нестационарных газовых потоков методом диодной лазерной абсорбционной спектроскопии в условиях высоких температур и давлений // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 1. С. 92. (*Liger V.V., Kuritsyn Yu.A., Mironenko V.R., Bolshov M.A., Ponurovskii Ya.Ya., Kolesnikov O.M.* Measurement of non-stationary gas flow parameters using diode laser absorption spectroscopy at high temperatures and pressures // High Temperature. 2018. V. 56. № 1. P. 98.) <https://doi.org/10.1134/S0018151X18010108>
23. *Ma L., Li X., Sanders S.T., Caswell A.W., Roy S., Plemmons D.H., Gord J.R.* 50-kHz-rate 2D imaging of temperature and H₂O concentration at the exhaust plane of a J85 engine using hyperspectral tomography // Opt. Express. 2013. V. 21. № 1. P. 1152. <https://doi.org/10.1364/OE.21.001152>
24. *Liger V.V., Mironenko V.R., Kuritsyn Yu.A., Bolshov M.A.* Temperature measurements by wavelength modulation diode laser absorption spectroscopy with logarithmic conversion and 1f signal detection // Sensors. 2023. V. 23. № 2. P. 622. <https://doi.org/10.3390/s23020622>
25. *Nasir E.F., Farooq A.* Time-resolved temperature measurements in a rapid compression machine using quantum cascade laser absorption in the intrapulse mode // Proc. Combust. Inst. 2017. V. 36. P. 4453. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.07.010>
26. *Понуровский Я.Я., Ставровский Д.Б., Шаповалов Ю.П., Спиридонов М.В., Кузьмичев А.С., Надеждинский А.И., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Аношин О.С., Скосырев А.И., Полежаев Д.М.* Контроль степени ректификационной очистки неорганических гидридов методом абсорбционной диодной лазерной спектроскопии // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1356. (*Ponurovskii Y.Y., Stavrovskii D.B., Shapovalov Y.P., Spiridonov M.V., Kuz'michev A.S., Na-dezhinskii A.I., Kotkov A.P., Grishnova N.D., Anoshin O.S., Skosyrev A.I., Polezhaev D.M.* Monitor-

- ing the fractional distillation purification of inorganic hydrides by diode laser absorption spectroscopy // *Inorg Mater.* 2020. V. 56. P. 1284.)
<https://doi.org/10.1134/S0020168520120158>
27. Wang C., Sahay P. Breath analysis using laser spectroscopic techniques: breath biomarkers, spectral fingerprints, and detection limits // *Sensors.* 2009. V. 9. № 10. P. 8230.
<https://doi.org/10.3390/s91008230>
28. Понуровский Я.Я., Надеждинский А.И., Ставровский Д.Б., Шаповалов Ю.П., Спиридонов М.В., Кузьмичев А.С., Карабиненко А.А., Петренко Ю.М. Диодный лазерный спектрометр для скрининг-диагностики компонентов выдыхаемого воздуха // *Современные технологии в медицине.* 2020. Т. 12. № 5. С. 71. (Ponurovsky Ya.Ya., Nadezhdinsky A.I., Stavrovsky D.B., Shapovalov Yu.P., Spiridonov M.V., Kuzmichev A.S., Karabinenko A.A., Petrenko Yu.M. Diode laser spectrometer for diagnostic assessment of exhaled air components // *Sovremennye tehnologii v medicine.* 2020. V. 12. № 5. P. 71.)
<https://doi.org/10.17691/stm2020.12.5.08>
29. Karabinenko A.A., Nadezhdinsky A.I., Ponurovsky Ya.Ya., Presnova E.D., Nikitin I.G. Phenomena detected by the method of diode laser spectrometry of gaseous metabolites of the exhaled air of a human being // *Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe.* 2018. V. 29. № 1. P. 30.
30. Плешков Д.И., Кулаков А.Т., Понуровский Я.Я., Шаповалов Ю.П., Надеждинский А.И. Устройство и способ измерения концентрации газообразных веществ. Патент РФ № 2598694С2. Заявка 2014151119/28, 2014.12.17 от 17.12.2014, опублик. 27.09.2016.
31. Risby T.H., Tittel F.K. Current status of mid-infrared quantum and interband cascade lasers for clinical breath analysis // *Opt. Eng.* 2010. V. 49. № 11. Article 111123.
<https://doi.org/10.1117/1.3498768>
32. Li J.S., Chen W., Fischer H. Quantum cascade laser spectrometry techniques: A new trend in atmospheric chemistry // *Appl. Spectr. Rev.* 2013. V. 48. № 7. P. 523.
<https://doi.org/10.1080/05704928.2012.757232>
33. Du Z., Zhang S., Li J., Gao N., Tong K. Mid-infrared tunable laser-based broadband fingerprint absorption spectroscopy for trace gas sensing: A review // *Appl. Sci.* 2019. V. 9. № 2. P. 338.
<https://doi.org/10.3390/app9020338>