

УДК 543.42+453.082.534

А. В. Коваль^{1,2}, Е. В. Степанов²¹Московский физико-технический институт (государственный университет)²Институт общей физики им. А.М. Прохорова

Метод высокоточного сравнения изотопического состава CO₂ в образцах выдыхаемого воздуха на основе лазерного спектрального анализа

Предложен метод сравнения изотопного состава проб выдыхаемого воздуха, основанный на использовании лазерного спектрального анализа и позволяющий с высокой точностью детектировать диагностически значимые изменения относительных концентраций ¹³CO₂/¹²CO₂ в выдыхаемом воздухе при проведении изотопических дыхательных тестов. На основе компьютерного моделирования алгоритма обработки спектральных данных исследовано влияние шумов на результаты анализа, определены наилучшие для анализа спектральные области и предложены способы устранения помех различного происхождения.

Ключевые слова: анализ изотопного состава, спектры пропускания CO₂, лазерный спектральный анализ, изотопические дыхательные тесты.

Введение

Лазерный спектральный анализ является одним из эффективных подходов, используемых для высокоточного определения изотопического состава сложных газовых смесей, таких как, например, атмосферный или выдыхаемый воздух. Одна из актуальных задач изотопического анализа связана с определением и сравнением относительного содержания изотопомеров двуокиси углерода ¹²CO₂ и ¹³CO₂ в выдыхаемом воздухе и обусловлена перспективностью применений для целей неинвазивной медицинской диагностики [1–3]. В частности, исследование изменений относительного содержания изотопомеров CO₂ в выдыхаемом воздухе, вызываемых приемом обогащенных стабильным изотопом углерода ¹³C препаратов, используется для диагностики заболеваний органов пищеварения.

Один из таких методов основан на использовании перестраиваемых диодных лазеров (ПДЛ) [4–6]. В настоящее время актуальным является совершенствование методов изотопического анализа, основанных на использовании ПДЛ, повышение точности и чувствительности анализа, их техническая реализация. Данная статья посвящена разработке таких методов и компьютерному моделированию алгоритма обработки спектральных данных, получаемых с помощью ПДЛ. Этот подход предлагается для проведения сравнения изотопического состава CO₂ в пробах выдыхаемого воздуха, получаемых при проведении так называемых изотопических дыхательных тестов.

Постановка задачи

При проведении изотопических дыхательных тестов у испытуемых отбирают две пробы выдыхаемого воздуха: первую – до приема препарата, обогащенного ¹³C, вторую – через некоторое время после приема препарата. Далее требуется определить величину изменения относительного содержания ¹²CO₂ и ¹³CO₂ в выдыхаемом воздухе. При этом используется величина $\Delta\delta^{13}\text{C}$, определяемая таким образом

$$\Delta\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{R_a}{R_r} - 1 \right) \cdot 1000 [\text{‰}],$$

где R_a и R_r – относительное содержание изотопомеров ¹³CO₂ и ¹²CO₂ в анализируемой и

референсной пробах выдыхаемого воздуха, $1\text{‰} = 0,1\%$. В качестве референсной используется первая проба воздуха.

Для лазерного изотопического анализа нами были выбраны полосы $20013-00001$ $^{12}\text{CO}_2$ и $20012-00001$ $^{13}\text{CO}_2$, расположенные вблизи $2,05$ мкм. Один из наиболее перспективных для анализа участков спектра показан на рис. 1. Параметры линий поглощения, показанных на рисунке, заимствованы из базы спектральных молекулярных данных высокого разрешения HITRAN [7]. В представленном спектральном диапазоне наблюдается перекрытие этих полос, что позволяет на небольшом спектральном участке протяженностью $3-5\text{ см}^{-1}$ регистрировать линии поглощения обоих изотопмеров. Как видно в этом спектральном диапазоне интенсивность линий поглощения $^{13}\text{CO}_2$, которыми в силу их малости определяется чувствительность и точность изотопического анализа, составляет от 2 до $10 \cdot 10^{-22}$ см/молек. Полосы поглощения CO_2 в районе $2,05$ мкм приблизительно на 2 порядка слабее, чем полоса фундаментального поглощения, расположенная в районе $4,3$ мкм. Тем не менее этот спектральный диапазон является привлекательным с точки зрения практических применений, т.к. работающие в нем ПДЛ и фотоприемники не требуют охлаждения до криогенных температур.

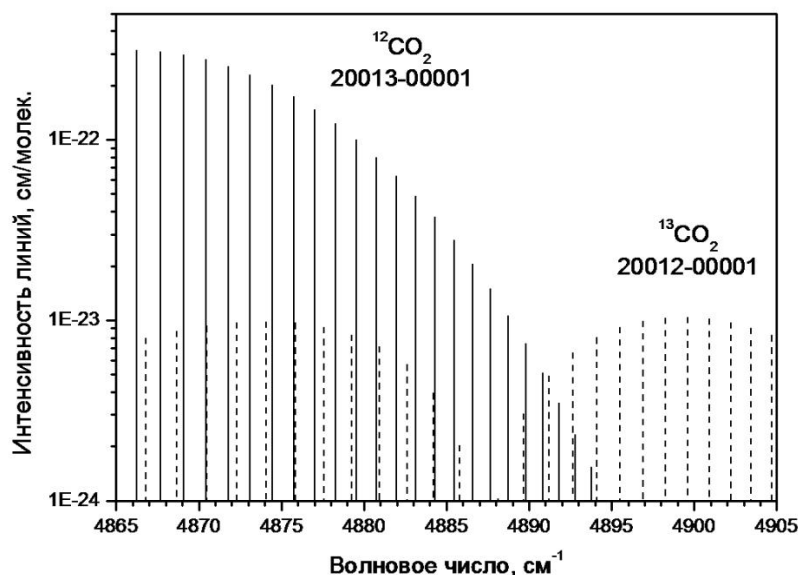


Рис. 1. Взаимное расположение и интенсивности линий поглощения $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ на спектральном участке вблизи $2,05$ мкм, удобном для проведения изотопического анализа CO_2 [8]

Для достижения высокой точности при сравнении изотопического состава в референсной и анализируемой газовых смесях алгоритм получения и обработки спектров должен обеспечить возможность детектирования очень малых изменений в спектрах поглощения анализируемой газовой смеси относительно референсной. При этом получаемые результаты не должны зависеть от ряда факторов, которые могут приводить к систематическим ошибкам, а также должны быть минимизированы случайные ошибки. В частности, необходимо обеспечить устойчивость данных к вариациям суммарной концентрации CO_2 в газовых смесях и температуры окружающей среды, а также к возможным вариациям параметров лазерного излучения.

Предлагаемый алгоритм обработки

Предлагаемый алгоритм определения разницы изотопического состава $\Delta\delta^{13}\text{C}$ в анализируемой и референсной газовых смесях, основанный на регистрации спектров пропускания

в двух каналах с помощью ПДЛ, осуществляется следующим образом.

1. Используется ПДЛ, работающий в режиме быстрого сканирования аналитического спектрального участка протяженностью от 2 до 10 см⁻¹. В сканируемый спектральный участок входят линии поглощения как ¹²СО₂, так и ¹³СО₂.

2. Излучение ПДЛ коллимируется и расщепляется на два пучка близкой интенсивности.

3. Формируются два оптических канала с равной длиной оптического пути, референсный и аналитический.

4. В первом оптическом канале луч пропускается через кювету, предназначенную для регистрации спектров пропускания референсной газовой смеси. Во втором оптическом канале – через кювету, предназначенную для регистрации спектров пропускания анализируемой газовой смеси. Обе кюветы близки по оптическим характеристикам и их температуры одинаковы.

5. После прохождения кювет излучение в каждом из оптических каналов детектируется фотоприемниками, усиливается и подвергается одновременной цифровой регистрации. В результате одновременно регистрируются два спектра пропускания лазерного излучения – в референсном и аналитическом каналах.

6. Перед проведением анализа обе кюветы одновременно продуваются газом, не содержащим СО₂, например, газообразным азотом или атмосферным воздухом, и производится одновременная регистрация двух лазерных спектров пропускания, соответствующих «пустой» референсной и «пустой» аналитической кюветам.

7. Затем одновременно в референсную кювету напускается референсная газовая смесь, а в аналитическую – анализируемая газовая смесь. Одновременно производится регистрация лазерных спектров пропускания наполненных референсной и аналитической кювет.

8. Далее производится обработка спектров по процедуре, которая будет описана ниже.

Таким образом, спектры, регистрируемые в референсном и аналитическом каналах, отличаются следующие параметры: суммарная концентрация СО₂ в газовых смесях, относительное содержание изотопов ¹²СО₂ и ¹³СО₂, интенсивность лазерного сигнала (за счет возможной небольшой несбалансированности каналов), спектр огибающей лазерного импульса (за счет небольшого различия оптических элементов в каждом канале), воспроизводимые помехи типа интерференционных, случайные шумы и помехи в каналах.

Процедура обработки лазерных спектров

Регистрируемые благодаря сканированию частоты ПДЛ спектры пропускания в референсном и аналитическом каналах лазера после продувки кювет газообразным азотом можно представить в виде

$$\begin{aligned} I_r^e(\nu(t)) &= I_{r0}(\nu(t)) + i_{Nr}^e, \\ I_a^e(\nu(t)) &= I_{a0}(\nu(t)) + i_{Na}^e. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь: $I_{r0}(\nu(t))$, $I_{a0}(\nu(t))$ – огибающие лазерного сигнала в референсном и аналитическом каналах, i_{Nr}^e , i_{Na}^e – случайная шумовая компонента сигнала в референсном и аналитическом каналах во время регистрации спектров пропускания пустых кювет, t – время регистрации лазерного сигнала. $I_{r0}(\nu(t))$ и $I_{a0}(\nu(t))$ включают возможное слабое поглощение лазерного сигнала атмосферными газами на открытых участках пути лазерных лучей.

Спектры пропускания, регистрируемые в референсном и аналитическом каналах при заполнении кювет исследуемыми газовыми пробами, имеют вид

$$\begin{aligned} I_r^m(\nu(t)) &= I_{r0}(\nu(t)) \cdot \exp \left[-\alpha_r^{12}(\nu(t), T_r) \cdot C_r^{12} l_r - \alpha_r^{13}(\nu(t), T_r) \cdot C_r^{13} l_r \right] + i_{Nr}^m, \\ I_a^m(\nu(t)) &= I_{a0}(\nu(t)) \cdot \exp \left[-\alpha_a^{12}(\nu(t), T_a) \cdot C_a^{12} l_a - \alpha_a^{13}(\nu(t), T_a) \cdot C_a^{13} l_a \right] + i_{Na}^m. \end{aligned}$$

Здесь: α_r^{12} , α_r^{13} , α_a^{12} , α_a^{13} – спектры коэффициента поглощения ¹²СО₂ и ¹³СО₂ в референсной и аналитической кюветах соответственно, T_r и T_a – температуры газа в референсной и аналитической кюветах, i_{Nr}^m , i_{Na}^m – случайная шумовая компонента сигнала в

референсном и аналитическом каналах во время регистрации спектров пропускания наполненных кювет, C_r^{12} , C_r^{13} , C_a^{12} , C_a^{13} – концентрации $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ в референсной и аналитической кюветах соответственно, l_r и l_a – длины оптических путей в референсной и аналитической кювете.

После регистрации спектров пропускания проводится нормировка спектров исследуемых газовых сред на соответствующие огибающие лазерных сигналов в обоих каналах и логарифмирование получаемого результата. Считая, что шумовые компоненты имеют «белый» спектр, после выполнения этой процедуры для референсного канала получим

$$A_r(\nu, T_r) \approx \alpha_r^{12}(\nu, T_r) \cdot C_r^{12} l_r + \alpha_r^{13}(\nu, T_r) \cdot C_r^{13} l_r + \frac{i_{Nr}}{I_{r0}(\nu)} = \kappa_r(\nu, T_r) + \frac{i_{Nr}}{I_{r0}(\nu)},$$

где $k_r(n, T)$ – оптическая плотность газовой среды в референсной кювете, а i_{Nr} – шумовая составляющая сигнала, близкая по амплитуде к шумам регистрируемых спектров.

Аналогично для аналитического канала будем иметь

$$A_a(\nu, T_a) \approx \alpha_a^{12}(\nu, T_a) \cdot C_a^{12} l_a + \alpha_a^{13}(\nu, T_a) \cdot C_a^{13} l_a + \frac{i_{Na}}{I_{a0}(\nu)} = \kappa_a(\nu, T_a) + \frac{i_{Na}}{I_{a0}(\nu)}.$$

Таким образом, каждый из спектров A_a и A_r представляет собой сумму спектров оптической плотности изотопомеров $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ соответственно в референсной и аналитической кювете и относительной шумовой компоненты в каждом из каналов.

Далее рассмотрим отношение рассчитанных выше спектров A_a/A_r . Для начала рассмотрим ситуацию, когда $i_{Na} = 0$ и $i_{Nr} = 0$. Тогда

$$\frac{A_a(\nu, T_a)}{A_r(\nu, T_r)} = \frac{\kappa_a(\nu, T_a)}{\kappa_r(\nu, T_r)} = \frac{\alpha_a^{12}(\nu, T_a) \cdot C_a^{12} l_a + \alpha_a^{13}(\nu, T_a) \cdot C_a^{13} l_a}{\alpha_r^{12}(\nu, T_r) \cdot C_r^{12} l_r + \alpha_r^{13}(\nu, T_r) \cdot C_r^{13} l_r}.$$

Выражая это соотношение в суммарных концентрациях CO_2 и парциальных долях, приходящихся на $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$, будем иметь:

$$\frac{\kappa_a(\nu, T_a)}{\kappa_r(\nu, T_r)} = \frac{C_a}{C_r} \cdot \left(1 + \frac{\Delta^{13}P (\alpha_a^{13}(\nu, T_a) - \alpha_a^{12}(\nu, T_a))}{\alpha_r^{12}(\nu, T_r) + {}^{13}P_r (\alpha_r^{13}(\nu, T_r) - \alpha_r^{12}(\nu, T_r))} \right),$$

где C_r и C_a – суммарные концентрации CO_2 в референсной и анализируемой газовых смесях, ${}^{12}P_r$, ${}^{13}P_r$, ${}^{12}P_a$, ${}^{13}P_a$ – доли $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ в референсной и анализируемой газовых смесях, $\Delta P = {}^{13}P_a - {}^{13}P_r = {}^{12}P_r - {}^{12}P_a$.

На участках спектра, где коэффициент поглощения $\alpha^{12}(\nu, T)$ изотомера $^{12}\text{CO}_2$ близок к нулю и доминирует поглощение изотомера $^{13}\text{CO}_2$, получим

$$\frac{\kappa_a}{\kappa_r} \Big|_{\alpha^{12} \rightarrow 0} \approx \frac{C_a}{C_r} \cdot \left(1 + \frac{\Delta^{13}P}{{}^{13}P_r} \right) = \frac{C_a}{{}^{13}P_r} \cdot \frac{{}^{13}P_a}{{}^{13}P_r}. \quad (2)$$

Напротив, на участках спектра, где доминирует поглощение изотомера $^{12}\text{CO}_2$ и коэффициент поглощения $\alpha^{13}(\nu, T)$ близок к нулю:

$$\frac{\kappa_a}{\kappa_r} \Big|_{\alpha^{13} \rightarrow 0} \approx \frac{C_a}{C_r} \cdot \left(1 + \frac{\Delta^{13}P}{{}^{13}P_r - 1} \right) = \frac{C_a}{C_r} \cdot \left(\frac{1 - {}^{13}P_a}{1 - {}^{13}P_r} \right) = \frac{C_a}{{}^{12}P_r} \cdot \frac{{}^{12}P_a}{{}^{12}P_r}. \quad (3)$$

Из соотношений (2) и (3) вытекает, что

$$\begin{aligned} \Delta\delta^{13}\text{C} &= \left(\frac{R_a}{R_r} - 1 \right) = \left(\frac{C_a^{13}/C_a^{12}}{C_r^{13}/C_r^{12}} - 1 \right) = \left(\frac{C_a^{13}/C_r^{13}}{C_a^{12}/C_r^{12}} - 1 \right) \approx \\ &\approx \left[\left(\frac{\kappa_a}{\kappa_r} \right)_{\alpha^{12} \rightarrow 0} \Big/ \left(\frac{\kappa_a}{\kappa_r} \right)_{\alpha^{13} \rightarrow 0} - 1 \right] \cdot 1000 [\%_0]. \end{aligned}$$

Таким образом, искомая величина $\Delta\delta^{13}\text{C}$ может быть найдена путем расчета отношения величин, которые относительная оптическая плотность в аналитической и референсной газовых смесях принимает на участках спектра, соответствующих минимальному поглощению анализируемых изотопомеров CO_2 .

Результаты моделирования

Действие предлагаемого алгоритма обработки спектров было промоделировано с использованием спектров поглощения $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$, эмулированных на основе базы спектральных данных высокого разрешения HITRAN96 в спектральном диапазоне 4870–4905 cm^{-1} . Спектры рассчитывались для стандартного содержания изотопов CO_2 , составляющего $^{12}\text{CO}_2 : ^{13}\text{CO}_2 = 98,8763 : 1,1237$ [8], а также нескольких содержаний с увеличенной относительно стандартного долей $^{13}\text{CO}_2$ на 0,09 ‰, 0,9 ‰, 9,0 ‰ и 90 ‰. При этом суммарная концентрация CO_2 принималась при расчете всех спектров одинаковой и равной 3%, температура составляла 296 К, длина оптического пути – 200 см. Случайные шумы на этом этапе моделирования в спектр сигнала не вводились.

На основе эмулированных спектров пропускания рассчитывались спектры отношения оптических плотностей κ_a/κ_r . На рис. 2 показаны спектр величины κ_a/κ_r для двух газовых смесей, в которых относительное содержание изотопов $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ отличается на 0,09 ‰, а также спектры коэффициента поглощения $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$. На рис. 2 видно, что на представленном участке спектра отношение κ_a/κ_r имеет достаточно контрастную резонансную структуру с максимальной глубиной модуляции $\sim 0,00009$, соответствующей разнице изотопического состава в референсной и анализируемой газовых смесях. В соответствии с соотношением (3) оно принимает значения, близкие к отношению концентраций $^{12}\text{CO}_2$ в референсной и анализируемой газовых смесях (~ 1), на частотах, соответствующих максимумам поглощения $^{12}\text{CO}_2$, при условии малого поглощения молекулами $^{13}\text{CO}_2$. Напротив, на частотах, соответствующих максимумам поглощения $^{13}\text{CO}_2$, при условии малого поглощения молекулами $^{12}\text{CO}_2$ отношение спектров κ_a/κ_r принимает значения, близкие к отношению концентраций $^{13}\text{CO}_2$ в референсной и анализируемой газовых смесях ($\sim 1,00009$).

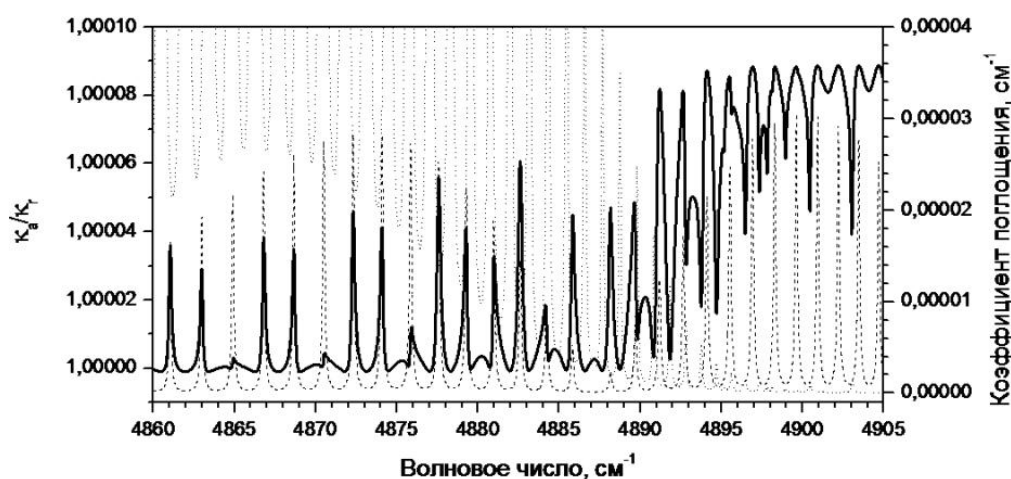


Рис. 2. Эмулированный спектр относительного поглощения κ_a/κ_r для двух газовых смесей, в которых содержание изотопов $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ отличается на 0,09 ‰, и спектры поглощения $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ в спектральном диапазоне 4880–4900 cm^{-1} . Суммарные концентрации CO_2 в референсной и аналитической газовых средах равны

Зависимость результатов анализа от температуры газовых проб

Как упоминалось выше, при реализации предлагаемого алгоритма сравнения изотопического состава двух газовых смесей предполагается использовать две кюветы, имеющие одинаковые температуры, что должно обеспечить с хорошей точностью (лучше 0,01 градуса) равенство температур референсной и анализируемой газовых проб и, таким образом,

независимость получаемого результата от случайных вариаций температуры газовых сред, при которой проводится анализ. Тем не менее, нами при компьютерном моделировании работы алгоритма было проведено исследование возможной зависимости получаемых результатов от разности температур референсной и анализируемой газовых проб. Для этих целей дополнительно к упомянутым выше спектрам было рассчитано три спектра поглощения для смеси $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$, отличающейся от стандартной содержанием $^{13}\text{CO}_2$ на 0,09 ‰, при температурах 276 К, 286 К и 306 К. Спектры величины κ_a/κ_r для этих спектров показаны на рис. 3. Как видно, в спектральном диапазоне 4870–4890 см^{-1} максимальная глубина модуляции получаемой резонансной структуры весьма устойчива к разнице температуры между референсной и анализируемой газовыми смесями – наблюдаются отклонения, составляющие лишь несколько процентов от максимального размаха.

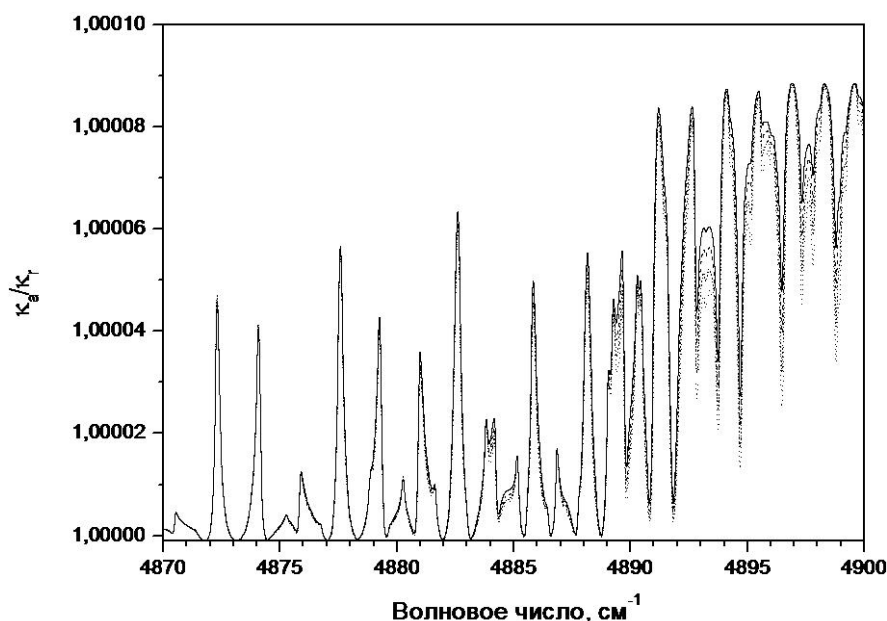


Рис. 3. Спектры относительного поглощения κ_a/κ_r при фиксированной температуре референсной газовой смеси (296 К) и различных температурах аналитической газовой смеси – 276, 286, 296 и 306 К. Разница содержания изотопов $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ в референсной и аналитической газовых смесях 0,09 ‰

Влияние шумов

Далее рассмотрим влияние случайных шумов на результаты, получаемые при применении предлагаемого алгоритма. В этом случае отношение спектров $A(\nu)$ в аналитическом и референсном каналах можно представить в виде

$$\frac{A_a(\nu)}{A_r(\nu)} = \frac{\kappa_a(\nu) + \frac{i_{Na}}{I_{a0}(\nu)}}{\kappa_r(\nu) + \frac{i_{Nr}}{I_{r0}(\nu)}} \approx \frac{\kappa_a(\nu)}{\kappa_r(\nu)} \cdot \left(1 + \frac{i_N}{I_0(\nu)\kappa(\nu)} + \frac{i_{Nr}^2}{(I_{r0}(\nu)\kappa_r(\nu))^2} \right),$$

где i_N , $I_0(\nu)$ и $\kappa(\nu)$ – некоторые средние значения соответствующих величин.

Можно показать, что для достижения чувствительности изотопического анализа $D = 0,1 \text{ ‰} = 10^{-4}$ при использовании линий поглощения $^{13}\text{CO}_2$, попадающих в спектральный диапазон, показанный на рис. 2, отношение сигнал/шум регистрации спектров должно составлять $\sim 1,7 \cdot 10^6$.

Типичный вид отношения спектров A_a/A_r , рассчитанного с учетом шумовой составляющей, и спектр коэффициента поглощения для рассматриваемого участка 4860–4900 см^{-1} показаны на рис. 4. Использованное в модели отношение сигнала к шуму ($S/N = 2,5 \cdot 10^5$) практически достижимо при регистрации спектров пропускания с помощью ПДЛ при накоплении сигнала около 100 раз, т.е. за время около 1 с.

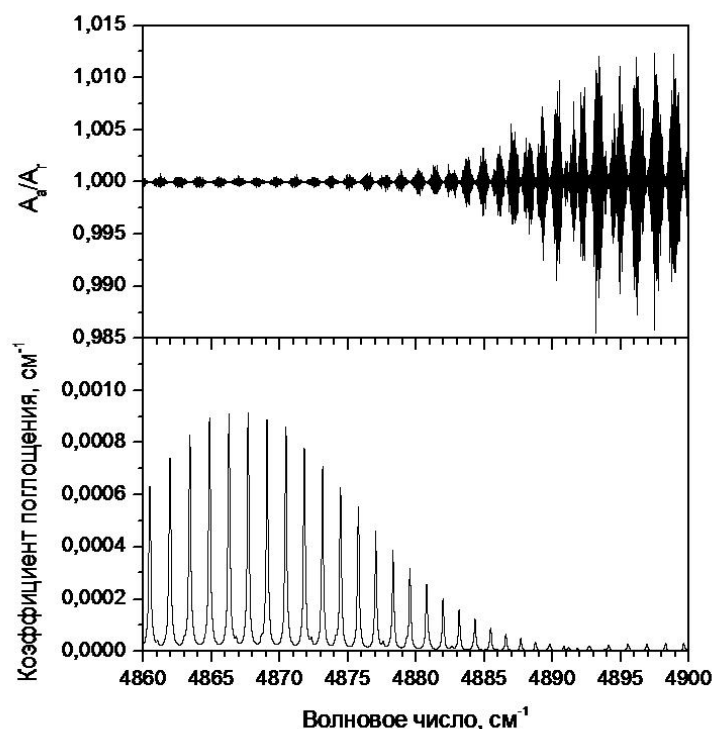


Рис. 4. Сверху — спектр относительного поглощения A_a/A_r , рассчитанный с учетом случайного шума. Длина оптического пути 200 см^{-1} , отношение сигнал/шум — $2,5 \cdot 10^5$, разница содержания изотопов $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ в референсной и аналитической газовых смесях $0,09 \text{ ‰}$. Снизу — спектр коэффициента поглощения референсной газовой смеси, $T = 296 \text{ K}$, $I_0(\nu) = \text{const}$

Кроме накопления сигнала увеличить отношение сигнал/шум можно за счет использования цифровой фильтрации шумов на основе быстрого преобразования Фурье.

Таким образом, при уровне случайных шумов в начальных спектрах пропускания $\sim 4 \cdot 10^{-5}$ и применении фильтрации спектра с помощью преобразования Фурье регистрация разницы изотопического состава на уровне $\Delta\delta^{13}\text{C} = 0,1 \text{ ‰}$ может проводиться с запасом чувствительности более порядка.

Влияние атмосферного воздуха

На практике упростить эксплуатацию системы можно было бы используя для продувки кювет не азот, а атмосферный воздух. Напомним, что содержание CO_2 в атмосферном воздухе составляет чуть более $0,03 \text{ ‰}$, а в выдыхаемом воздухе — около 3 ‰ . При продувке воздухом спектры пропускания «пустых» кювет (1) будут представлять из себя спектры поглощения атмосферного воздуха с заданной длиной оптического пути. Анализ показал, что при использовании атмосферного воздуха величина систематического отклонения получаемого результата от истинного будет определяться отношением концентраций $^{13}\text{CO}_2$ в атмосферном и выдыхаемом воздухе. В норме она будет составлять $\sim 1 \text{ ‰}$ и ею можно пренебречь. Однако вклад атмосферной составляющей может увеличиваться при проведении измерений в закрытых плохо вентилируемых помещениях.

Выводы

Таким образом, был предложен достаточно простой алгоритм обработки спектральных данных, предназначенный для определения разницы изотопического состава в двух газовых смесях. Было проведено компьютерное моделирование работы алгоритма на основе эмулированных спектров пропускания референсной и анализируемых сред, соответствующих изменениям изотопического состава CO_2 в пробах выдыхаемого воздуха при проведении изотопических дыхательных тестов.

Показано, что отношение спектров оптической плотности анализируемой и референсной газовых смесей представляет собой контрастный спектр с фиксированной максимальной глубиной модуляции, соответствующей разнице изотопического отношения $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ в анализируемой и референсной газовых смесях.

Моделирование работы алгоритма показало достаточно хорошую устойчивость получаемых результатов к случайным изменениям температуры газовых сред.

Оценено влияние случайных шумов на результат изотопического анализа с использованием предложенного алгоритма. Показано, что реализация чувствительности к резонансному поглощению на уровне 10^{-7} при оптической плотности в максимумах поглощения аналитических линий $\sim 10^{-2}$ позволяет достичь чувствительности изотопического анализа на уровне 0,01 %.

Использование предлагаемого алгоритма минимизирует влияние и других помех (интерференция на оптических элементах, поглощение в открытой атмосфере, медленный дрейф огибающей лазерного импульса, несбалансированность спектральных каналов). Это достигается за счет обеспечения высокой воспроизводимости спектральных характеристик лазерного излучения, одновременной и независимой скоростной регистрации спектров в референсном и аналитическом каналах, а также использования нормировки на спектры «пустых» кювет.

Специально отметим, что предлагаемый алгоритм может быть применен для сравнительного изотопического анализа любых других газообразных молекул, обладающих сходными спектральными свойствами.

Работа выполнялась в рамках государственных контрактов ГК № 1147 и ГК № 16.740.11.0010 Федеральной целевой программы «Научные и педагогические кадры инновационной России».

Литература

1. *Ивашкин В.Т., Никитина Е.И., Степанов Е.В., Миляев В.А., Зырянов П.В.* Основы лазерного ^{13}C -уреазного дыхательного теста и практика клинического применения // в сб.: *Helicobacterl Pylori: Революция в гастроэнтерологии.* — М.: Триада-Х. — 1999. — С. 130–159.
2. *Баранская Е.К., Ивашкин В.Т., Лапшин А.В., Степанов Е.В., Зырянов П.В.* Диагностическое значение лазерного ^{13}C -Уреазного дыхательного теста при различных *H.pylori*-ассоциированных заболеваний // *Клиническая медицина.* — 2006. — Т. 84, № 8. — С. 47–50.
3. *Ивашкин В.Т., Степанов Е.В., Баранская Е.К., Лапшин А.В.* Лазерный ^{13}C -уреазный дыхательный тест в терапии *H.pylori*-ассоциированных заболеваний // *Российский журнал гастроэнтерологии, гепатологии и колоноскопии.* — 2006, № 2. — С. 79–83.
4. *Степанов Е.В., Миляев В.А., Селиванов Ю.Г.* Лазерная ортомолекулярная медицинская диагностика // *Успехи физических наук.* — 2000. — Т. 170, № 4. — С. 458–462.
5. *Степанов Е.В.* Лазерный анализ изотопического отношения углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в CO_2 выдыхаемого воздуха // *Квантовая электроника.* — 2002. — Т. 32, № 11. — С. 981–986.
6. *Степанов Е.В.* Диодная лазерная спектроскопия и анализ молекул-биомаркеров. — М.: — Физматлит, 2009. — 416 с. — ISBN 978–5–9221–1152–2.

7. Rothman L.S., Rinsland C.P., Goldman A., Massie S.T., Edwards D.P., Flaud J.-M., Perrin A., Camy-Peyret C., Dana V., Mandin J.-Y., Schroeder J., McCann A., Gamache R.R., Wattson R.B., Yoshino K., Chance K.V., Jucks K.W., Brown L.B., Nemtchinov V., Varanasi P. The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 1998. — V.60, N 5. — P. 665–710.
8. Физические величины: Справочник / под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — С. 994.

Поступила в редакцию 27.01.2012.