

УДК 535.375.56

Развитие и применение КР-газоанализаторов, разработанных в ИМКЭС СО РАН

Д.В. Петров^{1,2}, И.И. Матросов¹, А.С. Таничев¹,
М.А. Костенко¹, А.Р. Зарипов^{1*}

¹Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 20.10.2021 г.

Представлены разработки ИМКЭС СО РАН в области газоанализа, основанные на спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Показаны возможности и преимущества разработанных КР-газоанализаторов на примере измерения состава топливных газов (природный газ, биогаз, синтез-газ), атмосферного и выдыхаемого воздуха. Обсуждаются особенности работы устройств такого типа и методы достижения высокой точности измерений.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, газоанализ, атмосферный воздух, метан, диоксид углерода, природный газ; Raman spectroscopy, gas analysis, atmospheric air, methane, carbon dioxide, natural gas.

Введение

На протяжении последних десяти лет в Институте мониторинга климатических и экологических систем (ИМКЭС) СО РАН ведется разработка газоанализаторов, основанных на спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света (КР). Их главные преимущества перед существующими аналогами — это отсутствие расходных материалов, большая скорость измерений и высокая селективность, а также возможность одновременного измерения всех компонентов анализируемой газовой среды (включая изотопологи), концентрации которых превышают порог чувствительности используемой аппаратуры. Несмотря на то что эффект КР был открыт в 1928 г., свое практическое применение в области газоанализа этот метод нашел относительно недавно. Причиной этому является малое сечение рассеяния ($\sim 10^{-30}$ см²/ср) и, как следствие, низкая интенсивность информативных сигналов. Однако с появлением на рынке малогабаритных мощных лазерных источников с малой спектральной шириной линии генерации, а также высокочувствительных матричных фотодетекторов создание КР-газоанализаторов стало вполне реальной задачей [1]. Наиболее перспективная сфера их применения — контроль многокомпонентных газовых сред,

в том числе тех, состав которых заранее неизвестен. Сегодня этот метод применяется в различных областях науки и техники [2–17].

Настоящая работа посвящена описанию конструкций и применения КР-газоанализаторов, разрабатываемых в ИМКЭС СО РАН.

Конструкции газоанализаторов СКР-2 и СКР-4

Основная задача разработчиков КР-газоанализаторов — обеспечение необходимого отношения сигнал/шум. Согласно теории рассеяния интенсивность сигналов КР описывается выражением

$$I_R = I_L V N \sigma \Delta \Omega,$$

где I_L — интенсивность возбуждающего лазерного излучения; σ — дифференциальное сечение рассеяния (для фиксированного угла наблюдения рассеянного излучения относительно направления распространения возбуждающего излучения); N — концентрация анализируемых молекул в пробе; V — рассеивающий объем; $\Delta \Omega$ — угол сбора рассеянного излучения. Таким образом, увеличение интенсивности сигналов КР может быть обеспечено за счет увеличения мощности возбуждающего лазерного излучения, угла сбора рассеянного излучения и рассеивающего объема, свет из которого проходит сквозь щель спектрометра.

С учетом этих закономерностей были разработаны газоанализаторы СКР-2 и СКР-4, блок-схемы которых представлены на рис. 1.

* Дмитрий Витальевич Петров (dpetrov@imces.ru); Иван Иванович Матросов (mii@imces.ru); Александр Сергеевич Таничев (tanichev_aleksandr@mail.ru); Матвей Александрович Костенко (matvey_mtv97@mail.ru); Алексей Рамильевич Зарипов (alexey-zaripov@rambler.ru).

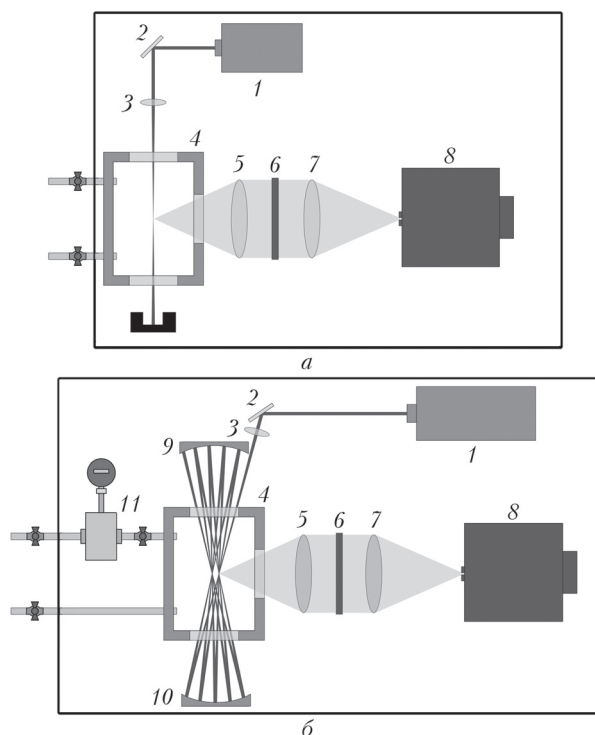


Рис. 1. Блок-схемы газоанализаторов СКР-2 (а) и СКР-4 (б): 1 – лазер; 2 – поворотное зеркало; 3 – линза; 4 – кювета; 5 и 7 – оптика для сбора рассеянного света; 6 – голографический notch-фильтр; 8 – спектрометр; 9 и 10 – сферические зеркала; 11 – безмасляная помпа

Оба варианта построены по схеме, в которой рассеянное излучение собирается под углом 90° к направлению распространения лазерного излучения. Такой подход позволил нам получить больший рассеивающий объем, чем в случае сбора света под углом 180° , а также минимум рассеяния от окон кюветы. Последнее обстоятельство приводит к пренебрежимо малому фону в регистрируемых спектрах, что крайне важно при измерении малых концентраций газов.

Для создания компактного газоанализатора, а также для использования оптики с большим углом сбора рассеянного излучения ($\sim 0,23$ ср) мы разработали малогабаритный светосильный спектральный прибор МКР-2. Это устройство основано на линзовой оптике и предназначено для регистрации конкретного спектрального интервала, т.е. положение дифракционной решетки фиксированное. В ходе исследования различных оптических систем, предназначенных для сбора рассеянного света, было установлено, что, несмотря на большие углы сбора зеркальных систем более эффективны линзовые системы [18].

В таблице приведены ключевые компоненты разработанных газоанализаторов. Основное предназначение СКР-2 – анализ состава природного газа и прочих сложных многокомпонентных смесей, где имеет место значительное перекрытие спектров газовых компонентов. Габаритные размеры данного устройства составляют $600 \times 300 \times 300$ мм, одновременно регистрируемый диапазон – $200\text{--}3800$ см^{-1} ,

Основные компоненты разработанных КР-газоанализаторов

Компонент	СКР-2	СКР-4
Лазер	$\lambda = 532$ нм, $P = 1,8$ Вт	$\lambda = 532$ нм, $P = 5$ Вт
Система возбуждения КР	Однопроходная	Многопроходная
Собирающая оптика	$f/1,8$; $f = 50$ мм	$f/1,8$; $f = 50$ мм
Фильтр	Голографический, notch, OD = 6	Голографический, notch, OD = 6
Входная щель	6 см^{-1}	11 см^{-1}
Фотодетектор	Hamamatsu S10141 (24 мм \times 3 мм), охлаждение Пельтье до -10 $^\circ\text{C}$	Hamamatsu S10141 (24 мм \times 6 мм), охлаждение Пельтье до -30 $^\circ\text{C}$
Помпа для дополнительного сжатия пробы	Нет	Есть (до 50 атм)

разрешение ~ 6 см^{-1} . Главное отличие модели СКР-4 – более высокая чувствительность за счет использования детектора с меньшим уровнем шумов, а также более мощного лазера вкуче с многопроходной оптической системы [19]. Помимо этого, учитывая зависимость интенсивности сигналов КР от давления [20], в СКР-4 была введена безмасляная помпа для сжатия анализируемой пробы [24]. За счет этих улучшений предельная чувствительность составила менее 100 ppb [22, 23], что позволяет использовать этот прибор для анализа атмосферного и выдыхаемого воздуха, контроля чистоты эталонных газов и пр. Для решения широкого круга задач регистрируемый диапазон был увеличен до 5000 см^{-1} , разрешение при этом составило ~ 10 см^{-1} . Рассмотрим некоторые варианты применения разработанных устройств более подробно.

Анализ состава топливных газов

Информация о составе природного газа (ПГ) важна при его добыче, транспортировке и сжигании. Помимо этого, от концентраций компонентов зависит теплотворная способность, а следовательно, и стоимость газа. На настоящий момент базовый метод определения состава ПГ – газовая хроматография. Однако ее недостатками являются сравнительно долгое время анализа, необходимость частых проверок калибровки, а также невозможность анализировать с помощью одного прибора углеводороды, пары воды и серосодержащие компоненты. Отсутствие этих недостатков в КР-газоанализаторах делает их перспективными для применения в указанной сфере [14, 24–31]. К настоящему моменту продемонстрирована возможность анализа с помощью СКР-2 всех основных компонентов ПГ с чувствительностью до единиц ppb [32].

Помимо высокого отношения сигнал/шум и низкого уровня фона, на точность измерений влияет эффективный метод определения концентраций из регистрируемых спектров. Проведенные исследования показали, что для минимизации погрешности измерений необходимо принимать во внимание изменение спектральных характеристик компонентов

при изменении условий, в которых находится анализируемый газ. Это касается как метана [33–37], так и других значимых компонентов ПГ [38–41]. Метод КР-спектроскопии также может быть использован для анализа состава ПГ *in situ*, в частности непосредственно в газоносном пласте, с использованием оптоволоконных зондов [42]. На наш взгляд, при работе со спектрами газовых сред, давление и температура которых могут изменяться, целесообразно использовать их моделирование. В [43] представлен комплекс данных для расчета спектра КР метана, поскольку он является доминирующим в ПГ. В свою очередь, очевидно, что для улучшения метрологических характеристик также были бы полезны данные для расчета спектров других компонентов ПГ (частоты, интенсивности, коэффициенты сдвига и уширения).

Одним из компонентов ПГ является гелий. Однако поскольку в ПГ он находится в атомарном состоянии, то спектра КР не имеет, и поэтому не может быть напрямую измерен с помощью КР-газоанализатора. В [44, 45] было показано, что среда гелия оказывает значимое влияние на спектральные характеристики Q-ветви полосы ν_1 метана. Таким образом, имеются предпосылки для измерения его концентрации по косвенным признакам.

В связи с возросшим в последнее время интересом к альтернативным видам топлива актуальны вопросы их анализа в целях оптимизации технологических процессов. На рис. 2 приведены спектры

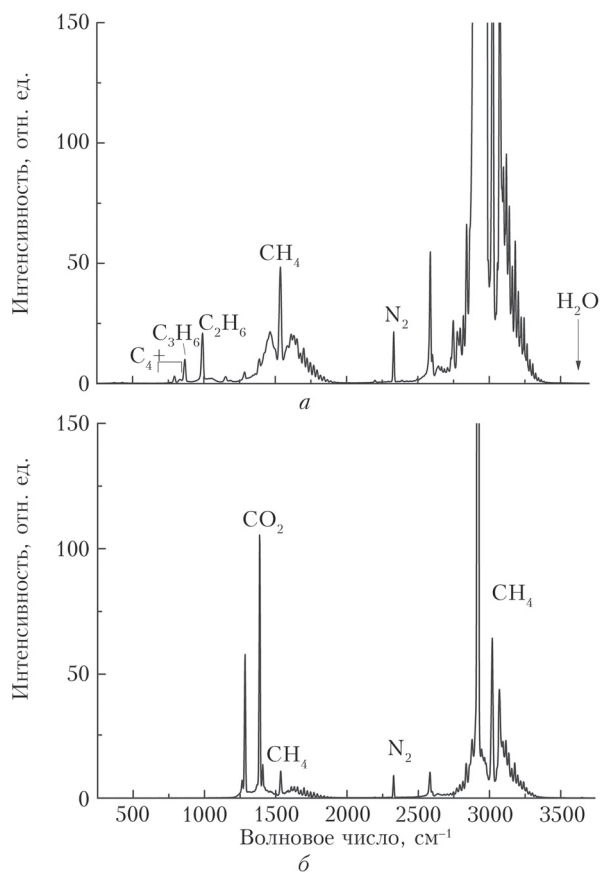


Рис. 2. Спектр КР природного газа (а) и биогаза (б)

природного газа и образца биогаза, полученного посредством метанового брожения биомассы. Все компоненты на рис. 2, б хорошо различимы и, следовательно, их концентрации могут быть определены с высокой точностью. Применение СКР-2 в лаборатории синтеза биогаза компании «Умиум» (г. Томск) позволило сотрудникам провести исследования, направленные на выявление оптимальных условий для получения высокого отношения CH_4/CO_2 в производимом топливе. Учитывая возможность проведения измерений в мониторинговом режиме, газоанализаторы подобного типа также имеют высокий потенциал применения в области оптимизации процессов сжигания газового топлива переменного состава, например попутного нефтяного газа, свалочного газа или синтез-газа [11, 46].

Анализ состава отходящих газов

В связи с ужесточением требований в области экологии, направленных на снижение уровня выбросов в атмосферу загрязняющих газов, актуален мониторинг состава продуктов горения.

Ранее было продемонстрировано, что применение КР-спектроскопии возможно для определения таких газов, как NO и SO_2 [1]. Не менее важным газом в этой сфере является CO . Однако Q-ветвь его фундаментальной полосы (2140 см^{-1}) перекрывается линиями полосы N_2 (рис. 3). Поскольку концентрация N_2 существенно выше CO , для корректного измерения последнего необходимо с высокой точностью учитывать спектр N_2 . Основная трудность в данном случае — зависимость интенсивности линий от температуры.

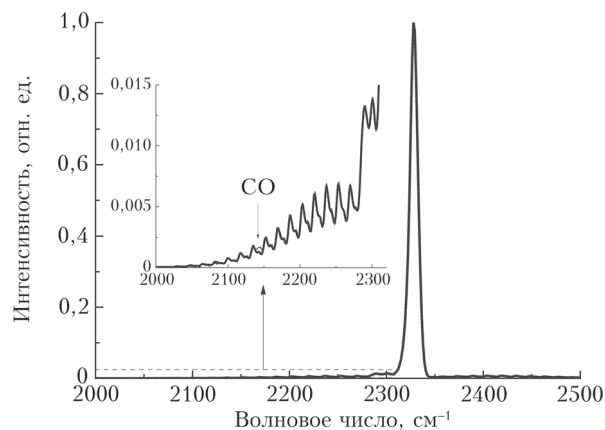


Рис. 3. Экспериментальный спектр КР смеси $\text{N}_2 + \text{CO}$ при $T = 600 \text{ К}$ (сплошная кривая) и рассчитанный спектр N_2 (пунктирная кривая)

В [47] был представлен подход, позволяющий моделировать спектр N_2 при любых условиях. С его помощью можно определять температуру с погрешностью $< 2\%$, а также получать достоверные значения концентраций CO . Помимо этого было установлено, что игнорирование в данной процедуре коэффициентов Херман-Валиса [48] приводит к увеличению погрешности измерений.

Анализ атмосферного и выдыхаемого воздуха

За счет потенциала одновременного измерения содержания всех молекулярных компонентов КР-газоанализаторы находят свое применение и при диагностике воздуха [6, 49]. Результаты [50] подтвердили, что даже с классическим однопроходным возбуждением возможен мониторинг суточных вариаций CO_2 в атмосферном воздухе. При этом было установлено, что наилучший метод определения концентраций из полученных спектров – это их разложение на спектры отдельных компонентов. Использование газоанализатора СКР-4, оснащенного многопроходной оптической системой возбуждения КР, позволило увеличить потенциал и дополнительно наблюдать суточные вариации CH_4 в атмосферном воздухе [51]. Стоит отметить, что наряду с вышеуказанными компонентами СКР-4 позволяет также измерять другие парниковые газы и прочие молекулярные примеси, концентрация которых превышает 100 ppb.

Апробация данного устройства была проведена на примере анализа состава выдыхаемого воздуха [22]. Помимо увеличения концентраций CO_2 и H_2O в выдохе, в полученных спектрах наблюдались дополнительные пики в области 3000 см^{-1} , где расположены характеристические полосы углеводородов, которые являются маркерами протекающих биохимических процессов (рис. 4). Среди различных образцов выдыхаемого воздуха также была отмечена вариация $^{13}\text{CO}_2$.

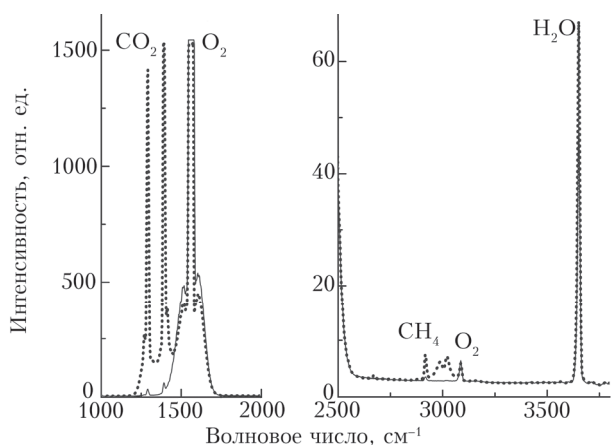


Рис. 4. Спектры КР атмосферного (сплошная кривая) и выдыхаемого (пунктирная кривая) воздуха

Полученные результаты указывают на то, что КР-газоанализаторы могут быть применимы в указанной области, в том числе для поиска новых биомаркеров заболеваний.

Применение КР-спектрометра высокого разрешения

Как уже было отмечено, для повышения точности анализа природного газа необходимо учиты-

вать изменения спектров при смене условий, в которых они находятся. В этой связи для более детальных исследований на базе СКР-4 был создан КР-спектрометр высокого разрешения. В нем используется одномодовый лазер ($\lambda = 532,094\text{ нм}$) мощностью 5 Вт с полушириной линии генерации $< 10\text{ фм}$. Помимо этого, в качестве спектрального прибора используется монохроматор МДР-23 ($f = 600\text{ мм}$, 1:8) с дифракционной решеткой 2400 штр/мм. Спектральное разрешение этого КР-спектрометра в случае использования входной щели шириной 30 мкм составляет $< 0,5\text{ см}^{-1}$ при одновременно регистрируемом диапазоне $\sim 300\text{ см}^{-1}$. Насколько нам известно, это рекордное разрешение для КР-спектрометров дисперсионного типа. С его помощью в настоящий момент проводится изучение особенностей формирования спектра КР компонентов ПГ [43]. Качество регистрируемых спектров показано на рис. 5, где изображена область Ферми-дублета $\nu_1/2\nu_2\text{ CO}_2$.

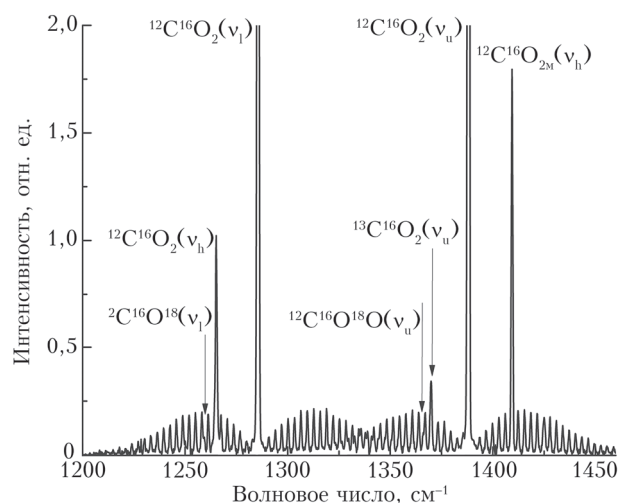


Рис. 5. Спектр КР Ферми-дублета $\nu_1/2\nu_2\text{ CO}_2$; нижний индекс «h» обозначает горячую полосу, «l» и «u» – низкочастотный и высокочастотный компоненты Ферми-дублета соответственно

Стоит отметить, что, поскольку для анализа в данном случае был использован природный CO_2 , его спектр представляет собой сумму спектров изотопологов. В этой связи на рис. 5, помимо линий $^{12}\text{CO}_2$, можно видеть линии Q-ветви $^{13}\text{CO}_2$ (1370 см^{-1}) и $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (1259 см^{-1} и 1366 см^{-1}). Таким образом, помимо фундаментальных исследований, вышеописанный спектрометр позволяет решать прикладные задачи, связанные с определением изотопного состава.

Заключение

За последние 10 лет в ИМКЭС СО РАН выполнен большой объем работ, связанный с разработкой как новых технических решений, направленных на улучшение отношения сигнал/шум регистрируемых спектров КР, так и методов прецизионного определения значений концентраций из спектров многокомпонентных газовых смесей.

Достигнута лучшая на сегодня для КР-газоанализаторов предельная чувствительность (< 100 ppb), а также точность определения состава топливных газов, соизмеримая с точностью хроматографов. Принимая во внимание конкурентные преимущества представленных приборов, мы полагаем, что сфера их применения со временем будет увеличиваться.

В заключение авторы хотят отметить вклад М.А. Булдакова и Б.В. Королева, которые стояли у истоков настоящей работы и сформировали существенный научный задел.

1. Булдаков М.А., Матросов И.И., Петров Д.В., Тихомиров А.А. СКР-газоанализатор для анализа природных и техногенных газовых сред // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 2. С. 152–157; Buldakov M.A., Matrosov I.I., Petrov D.V., Tikhomirov A.A. Raman gas-analyzer for analyzing environmental and technogenic gas media // Atmos. Ocean. Opt. 2012. V. 25, N 4. P. 298–303.
2. Sieburg A., Knebl A., Jacob J.M., Frosch T. Characterization of fuel gases with fiber-enhanced Raman spectroscopy // Anal. Bioanal. Chem. 2019. V. 411, N 28. P. 7399–7408.
3. Hanf S., Keiner R., Yan D., Popp J., Frosch T. Fiber-enhanced raman multigas spectroscopy: A versatile tool for environmental gas sensing and breath analysis // Anal. Chem. 2014. V. 86, N 11. P. 5278–5285.
4. Li B., Luo S., Yu A., Gao J., Sun P., Wang X., Zuo D. Sensitive Raman gas analysis using a 500 mW external cavity diode laser at 410 nm // Laser Phys. Lett. 2017. V. 14, N 9. P. 095701.
5. Niklas C., Wackerbarth H., Ctistis G. A short review of cavity-enhanced Raman spectroscopy for gas analysis // Sensors. 2021. V. 21, N 5. P. 1–21.
6. Velez J.G., Muller A. Trace gas sensing using diode-pumped collinearly detected spontaneous Raman scattering enhanced by a multipass cell // Opt. Lett. 2020. V. 45, N 1. P. 133–136.
7. Brooks W.S.M., Partridge M., Davidson I.A.K., Warren C., Rushton G., Large J., Wharton M., Storey J., Wheeler N.V., Foster M.J. Development of a gas-phase Raman instrument using a hollow core anti-resonant tubular fibre // J. Raman Spectrosc. 2021. V. 52, N 10. P. 1772–1782.
8. Buric M.P., Chen K.P., Falk J., Woodruff S.D. Improved sensitivity gas detection by spontaneous Raman scattering // Appl. Opt. 2009. V. 48, N 22. P. 4424–4429.
9. Wen C., Huang X., Wang W., Shen C., Li H. Multiple-pass-enhanced Raman spectroscopy for long-term monitoring of hydrogen isotopologues // J. Raman Spectrosc. 2019. V. 50, N 10. P. 1555–1560.
10. Knebl A., Domes R., Yan D., Popp J., Trumbore S., Frosch T. Fiber-enhanced Raman gas spectroscopy for ¹⁸O–¹³C-labeling experiments // Anal. Chem. 2019. V. 91, N 12. P. 7562–7569.
11. Eichmann S.C., Weschta M., Kiefer J., Seeger T., Leipertz A. Characterization of a fast gas analyzer based on Raman scattering for the analysis of synthesis gas // Rev. Sci. Instrum. 2010. V. 81, N 12. P. 125104.
12. Schlüter S., Krischke F., Popovska-Leipertz N., Seeger T., Breuer G., Jeleazcov C., Schüttler J., Leipertz A. Demonstration of a signal enhanced fast Raman sensor for multi-species gas analyses at a low pressure range for anesthesia monitoring // J. Raman Spectrosc. 2015. V. 46, N 8. P. 708–715.
13. Eichmann S.C., Kiefer J., Benz J., Kempf T., Leipertz A., Seeger T., Seeger T. Determination of gas composition in a biogas plant using a Raman-based sensor system // Meas. Sci. Technol. 2014. V. 25, N 7. P. 075503.
14. Kiefer J., Seeger T., Steuer S., Schorsch S., Weigl M.C., Leipertz A. Design and characterization of a Raman-scattering-based sensor system for temporally resolved gas analysis and its application in a gas turbine power plant // Meas. Sci. Technol. 2008. V. 19, N 8. P. 085408.
15. Wen C., Huang X., Shen C. Multiple-pass-enhanced multiple-point gas Raman analyzer for industrial process control applications // J. Raman Spectrosc. 2020. V. 51, N 10. P. 2046–2052.
16. Wang P., Chen W., Wan F., Wang J., Hu J. A review of cavity-enhanced Raman spectroscopy as a gas sensing method // Appl. Spectrosc. Rev. 2020. V. 55, N 5. P. 393–417.
17. Petrak B., Cooper J., Konthasinghe K., Peiris M., Djeu N., Hopkins A.J., Muller A. Isotopic gas analysis through Purcell cavity enhanced Raman scattering // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108, N 9. P. 091107.
18. Petrov D.V., Matrosov I.I., Sedinkin D.O. Collection optics for a Raman spectrometer based on the 90° geometry of scattered light collection // Appl. Opt. 2016. V. 55, N 29. P. 8293–8295.
19. Petrov D.V. Multipass optical system for a Raman gas spectrometer // Appl. Opt. 2016. V. 55, N 33. P. 9521–9525.
20. Petrov D.V., Matrosov I.I. Pressure dependence of the Raman signal intensity in high-pressure gases // J. Raman Spectrosc. 2017. V. 48, N 3. P. 474–478.
21. Petrov D.V., Matrosov I.I., Tikhomirov A.A. High-sensitivity spontaneous Raman spectrometer for gaseous media // J. Appl. Spectrosc. 2015. V. 82, N 1. P. 120–124.
22. Petrov D.V., Matrosov I.I., Kostenko M.A. Possibilities of measuring the exhaled air composition using Raman spectroscopy // Quant. Electron. 2021. V. 51, N 5. P. 389–392.
23. Petrov D.V., Matrosov I.I., Tikhomirov A.A. Raman gas analyzer applicability to monitoring of gaseous air pollution // Proc. of SPIE. 2015. V. 9680. P. 96803C.
24. Hippler M. Cavity-enhanced Raman spectroscopy of natural gas with optical feedback cw-diode lasers // Anal. Chem. 2015. V. 87, N 15. P. 7803–7809.
25. Khamanov M.N., Van'kov A.B., Novikov A.A., Semenov A.P., Gushchin P.A., Gubarev S.I., Kirpichev V.E., Morozova E.N., Kulik L.V., Kukushkin I.V. Analysis of natural gas using a portable hollow-core photonic crystal coupled Raman spectrometer // Appl. Spectrosc. 2020. V. 74, N 12. P. 1496–1504.
26. Buldakov M.A., Korolev B.V., Matrosov I.I., Petrov D.V., Tikhomirov A.A. Raman gas analyzer for determining the composition of natural gas // J. Appl. Spectrosc. 2013. V. 80, N 1. P. 124–128.
27. Buldakov M.A., Korolkov V.A., Matrosov I.I., Petrov D.V., Tikhomirov A.A., Korolev B.V. Analyzing natural gas by spontaneous Raman scattering spectroscopy // J. Opt. Technol. 2013. V. 80, N 7. P. 426–430.
28. Petrov D.V., Matrosov I.I. Raman Gas Analyzer (RGA): Natural gas measurements // Appl. Spectrosc. 2016. V. 70, N 10. P. 1770–1776.
29. Petrov D.V., Matrosov I.I. Spectral range for analysis of natural gas by Raman spectroscopy // Proc. SPIE. 2016. V. 10035. P. 1003523.
30. Chibirev I., Mazzoleni C., van der Voort D.D., Borysow J., Fink M. Raman spectrometer for field determi-

- nation of H₂O in natural gas pipelines // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2018. V. 55. P. 426–430.
31. *Knebl A., Domes C., Domes R., Wolf S., Popp J., Frosch T.* Hydrogen and C₂–C₆ alkane sensing in complex fuel gas mixtures with fiber-enhanced Raman spectroscopy // *Anal. Chem.* 2021. V. 93, N 30. P. 10546–10552.
 32. *Petrov D.V., Matrosov I.I., Zaripov A.R., Tanichev A.S., Kostenko M.A., Nekhoroshev A.O.* Evaluation of the metrological characteristics of Raman analyzer of natural gas // *Meas. Tech.* 2021. V. 64, N 3. P. 261–266.
 33. *Petrov D.V.* Raman spectrum of methane in the range 20–40 °C // *J. Appl. Spectrosc.* 2017. V. 84, N 3. P. 420–424.
 34. *Petrov D.V.* Pressure dependence of peak positions, half widths, and peak intensities of methane Raman bands (ν_2 , $2\nu_4$, ν_1 , ν_3 , and $2\nu_2$) // *J. Raman Spectrosc.* 2017. V. 48, N 11. P. 1426–1430.
 35. *Petrov D.V.* Raman spectrum of methane in nitrogen, carbon dioxide, hydrogen, ethane, and propane environments // *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2018. V. 191. P. 573–578.
 36. *Petrov D.V., Matrosov I.I., Zaripov A.R., Maznoy A.S.* Effects of pressure and composition on Raman spectra of CO–H₂–CO₂–CH₄ mixtures // *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2019. V. 215. P. 363–370.
 37. *Petrov D.* Depolarization ratios of methane Raman bands as a function of pressure // *Molecules.* 2020. V. 25, N 8. P. 1951.
 38. *Petrov D.V.* Raman spectrum of ethane in methane environment // *J. Raman Spectrosc.* 2018. V. 49, N 4. P. 771–774.
 39. *Petrov D.V., Matrosov I.I., Sedinkin D.O., Zaripov A.R.* Raman spectra of nitrogen, carbon dioxide, and hydrogen in a methane environment // *Opt. Spectrosc.* 2018. V. 124, N 1. P. 8–12.
 40. *Petrov D.V.* Raman spectrum of gaseous propane in methane // *J. Appl. Spectrosc.* 2018. V. 85, N 3. P. 369–373.
 41. *Petrov D.V., Matrosov I.I., Zaripov A.R.* Raman spectra of n-butane, isobutane, n-pentane, and isopentane in a methane environment // *Opt. Spectrosc.* 2018. V. 125, N 1. P. 5–9.
 42. *Dąbrowski K.M., Kuczyński S., Barbacki J., Włoddek T., Smulski R., Nagy S.* Downhole measurements and determination of natural gas composition using Raman spectroscopy // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2019. V. 65. P. 25–31.
 43. *Tanichev A.S., Petrov D.V.* Simulation of ν_2 Raman band of methane as a function of pressure // *J. Raman Spectrosc.* 2021. P. 1–10.
 44. *Таничев А.С., Петров Д.В., Матросов И.И., Шарыбкина К.К.* Влияние гелия на спектр комбинационного рассеяния метана в диапазоне 2500–3300 см⁻¹ // *Оптика атмосф. и океана.* 2021. Т. 34, № 5. С. 329–333. DOI: 10.15372/AOO20210503; *Tanichev A.S., Petrov D.V., Matrosov I.I., Sharybkina K.K.* Effect of helium on the Raman spectrum of methane in the range 2500–3300 cm⁻¹ // *Atmos. Ocean. Opt.* 2021. V. 34, N 5. P. 395–399.
 45. *Pieroni D., Hartmann J.-M., Chaussard F., Michaut X., Gabard T., Saint-Loup R., Berger H., Champion J.-P.* Experimental and theoretical study of line mixing in methane spectra. III. The Q branch of the Raman ν_1 band // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112, N 3. P. 1335–1343.
 46. *Petrov D.V., Matrosov I.I., Zaripov A.R., Maznoy A.S.* Application of Raman spectroscopy for determination of syngas composition // *Appl. Spectrosc.* 2020. V. 74, N 8. P. 948–953.
 47. *Petrov D.V.* Features of measuring low CO concentrations in N₂-containing mixtures at different temperatures using spontaneous Raman spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 2021. V. 75, N 1. P. 81–86.
 48. *Buldakov M.A., Cherepanov V.N., Korolev B.V., Matrosov I.I.* Role of intramolecular interactions in Raman spectra of N₂ and O₂ molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 2003. V. 217, N 1. P. 1–8.
 49. *Velez J.S.G., Muller A.* Spontaneous Raman scattering at trace gas concentrations with a pressurized external multipass cavity // *Meas. Sci. Technol.* 2021. V. 32, N 4. P. 045501.
 50. *Petrov D.V., Matrosov I.I., Zaripov A.R.* Determination of atmospheric carbon dioxide concentration using Raman spectroscopy // *J. Mol. Spectrosc.* 2018. V. 348. P. 137–141.
 51. *Kostenko M.A., Petrov D.V., Popova M.A., Tanichev A.S.* Detection of methane in the air using a laser Raman spectrometer // *Proc. SPIE.* 2021. V. 12086. P. 1208621.

D.V. Petrov, I.I. Matrosov, A.S. Tanichev, M.A. Kostenko, A.R. Zaripov. **Progress and applications of Raman gas analyzers developed at IMCES SB RAS.**

Gas analyzers based on Raman spectroscopy designed at the Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems SB RAS are described. Their capabilities and advantages are shown in measurements of the composition of fuel gases (natural, bio-, and synthesis gas) and atmospheric and exhaled air. The features of the analyzer operation and the techniques for increasing the measurement accuracy are discussed.