

ОПТИЧЕСКИЕ ТРАССОВЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИЗЕМНОГО ОЗОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНГОВОЛНОВОЙ МЕТОДИКИ В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕКЦИИ

© 2007 г. Л. М. Болотько, канд. физ.-мат. наук; А. Н. Красовский, канд. физ.-мат. наук;
А. М. Людчик, канд. физ.-мат. наук; В. И. Покаташкин, канд. физ.-мат. наук

Национальный научно-исследовательский центр мониторинга озоносферы Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

E-mail: Nomrec@bsu.by

По результатам эксплуатации оптического трассового измерителя концентрации приземного озона ТрИО-1 усовершенствована методика измерений, уменьшены время и погрешность измерений, введен критерий проведения самокалибровки измерителя. Параллельная работа приборов двух различных типов (ТрИО-1 и ТЕИ-49С) показала влияние на результаты измерений условий работы приборов и таких атмосферных явлений, как термическая конвекция.

Коды OCIS: 280.1100, 280.1120.

Поступила в редакцию 26.09.2006.

В [1] описан принцип измерения концентрации приземного озона оптическим трассовым методом с использованием “нулевой” трассы и представлен автоматизированный оптический трассовый измеритель ТрИО-1, в котором использован этот принцип. Существенным недостатком предложенной методики является малый спектральный интервал, в котором может быть выбрана опорная длина волны для “рабочей” трассы. Она должна находиться вне полосы поглощения озона ($\lambda_{\text{опорн}} > 300$ нм), но фактически ее спектральное положение ограничено с длинноволновой стороны появлением рассеянного солнечного излучения. Кроме того, большое количество зеркал в измерителе требует тщательной юстировки, так как велика вероятность использования световых пучков различного спектрального состава при построении “нулевой” и “рабочей” трасс, что может приводить к смещению “нуля” измерителя. Кроме этого, опыт работы на измерителе показал недостижимость погрешности 5% (± 1 ppb) при определении фоновых концентраций озона из-за значительных флуктуаций оптической плотности атмосферы и, как следствие, большого разброса интенсивностей оптических сигналов, регистрируемых после зондирования трассы. По результатам метрологической аттестации измерителя ТрИО-1 погрешность определения концентрации приземного озона составила $\pm 1,45$ ppb.

В [2] предложена методика определения концентрации озона, в которой трасса зондируется на двух длинах волн, хотя бы одна из которых попадает в полосу поглощения озона. При этом в полосе поглощения озона могут находиться обе используемые длины волны. Как и в [1], строятся “нулевая” и “рабочая” трассы, для которых определяется относительное изменение оптических сигналов для пары

длин волн. В [2] конечное выражение для концентрации озона содержит измеряемые, расчетные и табличные значения величин:

$$n = \frac{1}{l\Delta\sigma} (D - l\Delta\beta), \quad (1)$$

где n – концентрация озона, $D = \ln(S_{\lambda_1}/S_{0\lambda_1}) - \ln(S_{\lambda_2}/S_{0\lambda_2})$ – разность логарифмов отношения сигналов, измеренных на длинах волн λ_1 и λ_2 для “рабочей” (индекс 1) и “нулевой” (индекс 0) трасс; l – длина “рабочей” трассы, $\Delta\sigma = \sigma_{\lambda_2} - \sigma_{\lambda_1}$ – разность сечений поглощения озона, $\Delta\beta = \beta_{\lambda_2} - \beta_{\lambda_1}$ – разность объемных коэффициентов рассеяния света.

На начальном этапе эксплуатации в оптическом трассовом измерителе ТрИО-1 использовалась двухволновая методика, описанная в [2]. В качестве рабочих длин волн были выбраны $\lambda_1 = 268$ нм и $\lambda_2 = 297$ нм.

Трассовые измерители концентрации малых составляющих приземной атмосферы и озона в частности (например, фирмы OPSIS, Швеция) требуют систематической калибровки. Существуют рекомендации Института окружающей среды (г. Испра, Италия) по валидации приборов, основанных на принципах разностной оптической абсорбционной спектроскопии (DOAS-приборов), предназначенных для измерений атмосферных загрязнителей трассовым способом [3, 4]. Как правило, для этого используются разработанные методики и специальное дополнительное оборудование. В измерителе ТрИО-1 калибровка не требуется, так как из (1) следует, что концентрация озона является абсолютной величиной, получаемой в результате относительных измерений интенсивностей как минимум двух пар сигналов на двух длинах волн для “нулевой” (калибровочной) и “рабочей” трасс.

При определении концентраций озона в диапазоне 0–200 ppb основная погрешность измерений носит случайный характер, что следует из анализа относительной погрешности определения концентрации озона, полученной из (1):

$$\frac{\delta n}{n} = \frac{1}{n \Delta \sigma} \left\{ \delta D - l \Delta \beta \left[\frac{\delta(\Delta \beta)}{\Delta \beta} + \frac{\delta l}{l} \right] \right\} - \frac{\delta l}{l} - \frac{\delta(\Delta \sigma)}{\Delta \sigma}, \quad (2)$$

где все слагаемые, за исключением первого, представляют собой систематическую погрешность. Суммарная систематическая погрешность невелика по сравнению со случайной, которая представляет собой сумму погрешностей измерения двух пар интенсивностей на “нулевой” и “рабочей” трассах. Максимальный вклад, как сказано выше, вносят погрешности измерения интенсивностей зондирующих сигналов на “рабочей” трассе, флуктуирующих вследствие турбулентности атмосферы.

Как известно, погрешность определения истинного значения интенсивности случайным образом флуктуирующего оптического сигнала уменьшается в \sqrt{N} раз, где N – число измерений. Пропорционально числу измерений растет время определения интенсивности регистрируемого сигнала. С другой стороны, необходимо по возможности уменьшить это время, стремясь к мгновенным измерениям интенсивностей в заданных точках спектра, чтобы снизить влияние на погрешность конечного результата нестабильности зондирующего светового потока, системы регистрации и естественного изменения во времени концентрации анализируемого газа.

Для измерителя ТрИО-1 время одного цикла измерения концентрации определяется временем сканирования спектрометра от базовой линии ($\lambda_{\text{баз}} = 206$ нм) до коротковолновой точки рабочего диапазона спектра (λ_1), тремя временами сканирования между λ_1 и λ_2 и временем измерения трех пар интенсивностей. Одна пара – интенсивности сигналов на рабочих длинах волн для “нулевой” трассы, две пары – интенсивности сигналов на рабочих длинах волн “рабочей” трассы при прямом и обратном сканировании. При обратном сканировании спектрометра исключается ошибка позиционирования за счет выборки мертвого хода монохроматора сканированием в прямом направлении на каждой рабочей длине волны. Кроме этого, на длине волны базовой линии определяется уровень выходного электрического сигнала системы регистрации при отсутствии оптического сигнала зондирующего излучения – интенсивность свечения источника на $\lambda_{\text{баз}} = 206$ нм практически равна нулю. Длительность такого цикла измерений составляет примерно 6 мин, что значительно превосходит рекоменду-

емое ВМО* время измерения концентрации озона не более 200 с. После прогрева источника зондирующего излучения и выполнения первого полного цикла измерения время последующих циклов может быть уменьшено. При стабильном источнике следующие циклы состоят из времени измерения двух пар интенсивностей сигналов на “рабочей” трассе и двойного времени сканирования спектрометра между рабочими длинами волн. Вычисление концентрации озона проводится относительно результата измерения сигналов “нулевой” трассы, выполненного в первом цикле. Критерием стабильности источника является значение величины $\ln(I_{1\lambda_1}/I_{2\lambda_1}) \leq 0,006$, где $I_{1\lambda_1}$ – интенсивность сигнала предыдущего измерения на рабочей длине волны $\lambda_1 = 268$ нм, $I_{2\lambda_1}$ – интенсивность сигнала последующего измерения на той же длине волны. При выполнении указанного критерия измерения концентрации продолжают по укороченному циклу. Если критерий не выполняется, измерения осуществляются по полному циклу до достижения требуемой стабильности источника. Нестабильность источника возникает, как правило, при быстром и значительном изменении температуры окружающего воздуха.

Измерение концентрации озона с использованием двух длин волн дает удовлетворительные результаты при стабильной атмосфере. В условиях неустойчивой погоды при прохождении атмосферных фронтов, в периоды больших перепадов между дневными и ночными температурами наблюдается значительный разброс значений регистрируемой концентрации озона по сравнению с результатами, получаемыми с использованием анализатора озона TEI-49C (Thermo Environmental Instruments, США). Абсолютное значение отклонения измеренной концентрации от среднего значения для ТрИО-1 достигает $\pm(5-10)$ ppb, что может приводить к значительным ошибкам (до 100% и более) в случае единичных измерений при малых концентрациях озона в приземной атмосфере.

Очевидно, такой разброс связан с регистрацией случайным образом возникающих значительных флуктуаций оптической плотности на одной или обеих рабочих длинах волн в течение цикла измерения. Увеличение количества измерений в цикле с последующим усреднением уменьшает разброс, но ведет к увеличению вероятности ошибки определения концентрации озона, связанной с большой продолжительностью цикла. Повысить стабильность результатов при незначительном увеличении времени цикла измерения позволило применение многоволновой методики. Вместо одной пары ра-

* ВМО – Всемирная метеорологическая организация.

бочих длин волн λ_1 и λ_2 измерение концентрации проводится на двух и более парах длин волн с последующим усреднением результатов. В этом случае влияние флуктуаций оптической толщины трассы снижается за счет как временного, так и спектрального разнесения. При многоволновой методике в измерителе ТриО-1 в качестве рабочих используются следующие длины волн: 260, 264, 268, 280, 285 нм, которые при вычислении концентрации образуют пары λ_1 и λ_2 : 260–280, 260–285, 264–280, 264–285, 268–280, 268–285 нм. Измерение интенсивностей сигналов “нулевой” трассы проводится при прямом сканировании спектрометра, а интенсивностей сигналов “рабочей” трассы – как при прямом, так и при обратном. В таблице приведены основные параметры, характеризующие двух- и многоволновую методику измерения концентрации приземного озона оптическим трассовым методом.

Существуют расхождения в значениях концентраций озона, получаемых трассовыми измерителями и анализаторами озона с использованием встроенных кювет и отбором проб. Для получения корректных результатов отбор проб в таких анализаторах должен осуществляться с выполнением ряда условий. Например, точка забора анализируемого воздуха должна находиться на определенном расстоянии от стен зданий, деревьев и т. п. Нами было исследовано влияние ряда факторов метеорологического и урбанистического характера на сравнительные результаты измерений концентрации приземного озона с использованием измерителя ТриО-1 и анализатора озона ТЕИ-49С. Так как озон обладает значительным сечением поглощения в области максимума полосы поглощения Хартли и концентрации его в приземном слое достаточно высоки, то для их измерения может быть использован сравнительно короткий оптический путь (для ТриО-1 оптический путь (трасса) равен $l = 2L$ ($L \geq 50$ м)), реализуемый с помощью возвратного зеркала. При таких условиях можно предположить малое откло-

нение локальной концентрации озона по трассе зондирования от фиксируемого прибором среднего значения. Однако в процессе эксплуатации прибора ТриО-1 мы наблюдали расхождения в результатах его показаний и измерениях, получаемых анализатором озона ТЕИ-49С, точка отбора пробы которого находится в районе трассы зондирования ТриО-1.

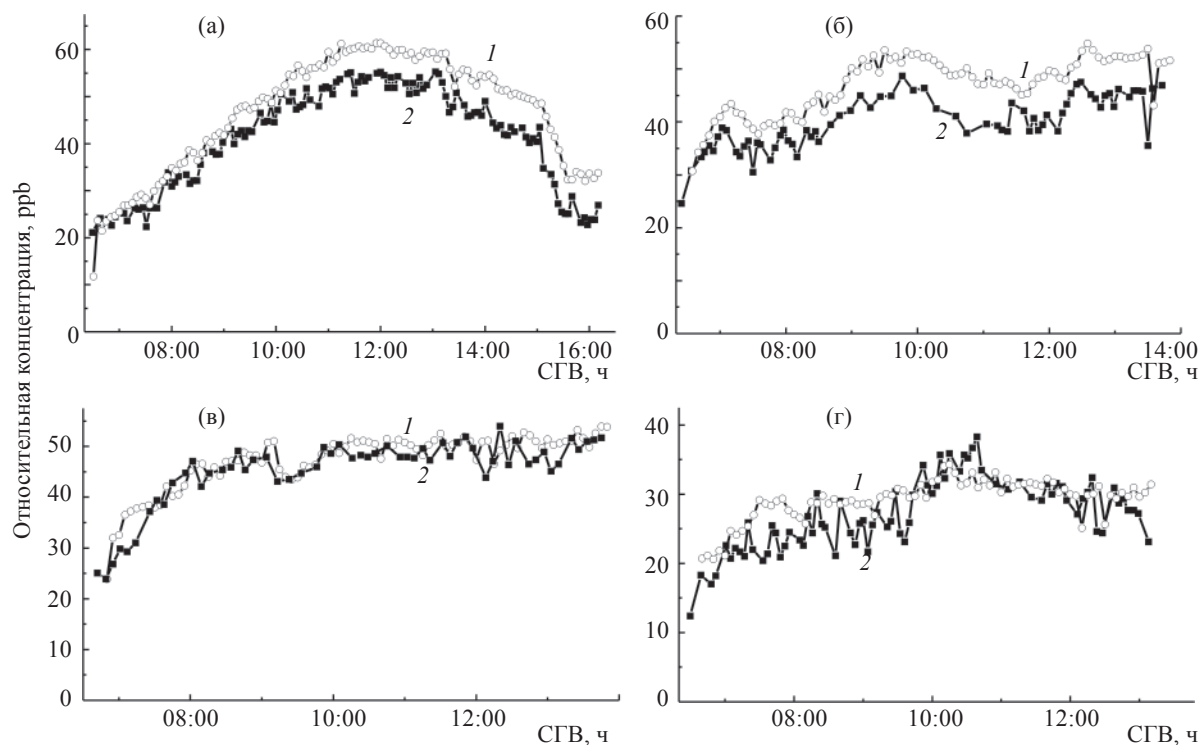
Расхождения в измерениях приборами различных типов имеют вполне естественные причины. Во-первых, различия могут быть обусловлены неоднородностью поверхности земли, выступающей в роли разрушителя озона. Во-вторых, разница в результатах может быть вызвана локальными вертикальными движениями атмосферы в пограничном слое. Если такие поверхностные неоднородности и локальные движения атмосферного воздуха меняются вдоль трассы зондирующего излучения, возникает различие между концентрациями озона, измеренными в локальной точке, и средними концентрациями по трассе. Аналогичная ситуация должна наблюдаться при наличии чередующихся восходящих и нисходящих конвективных потоков воздуха над однородной поверхностью.

Натурное моделирование местной циркуляции атмосферы, возникающей в результате термической конвекции, подтверждает приведенные выше соображения. Для этого оптическая трасса ТриО-1 построена между двумя параллельными зданиями высотой около 30 м. Здания ориентированы с востока на запад. Измерители ТриО-1 и ТЕИ-49С установлены на северной стороне первого здания. Возвратное зеркало ТриО-1, формирующее трассу зондирования, установлено на южной стороне параллельного здания. В солнечные дни из-за разницы в температурах соседних сторон зданий возникает локальная циркуляция атмосферы. Южная сторона второго здания нагревает прилегающий воздух, который поднимается вверх. На смену ему поступает воздух, обедненный озоном за счет контакта с земной поверхностью. Вдоль затененной холодной стороны первого здания осуществляется нисходящее движение воздуха из вышележащих слоев атмосферы с повышенным содержанием озона.

Средняя концентрация озона между зданиями должна быть меньше, чем локальная концентрация озона около холодной стены, и больше, чем концентрация озона около теплой стены. Облачность, а также западный или восточный ветер уничтожают разницу в озонных концентрациях. Эффект разной концентрации не заметен утром, пока южная сторона одного здания не станет существенно теплее северной стороны другого. На рисунке приведены наиболее характерные случаи, показывающие зависимость локальных и средних по трассе концентраций озона от условий измерений.

Основные параметры, характеризующие двух- и многоволновую методику измерений

Количество пар длин волн	Продолжительность укороченного цикла измерения концентрации озона, с	Количество измерений на одной длине волны, N	Количество усредняемых результатов измерения концентрации	Максимальное отклонение от среднего измеренной концентрации, ррб
1	250	100	2	$\pm(5-10)$
6	190	40	12	$\pm(3-5)$



Зависимости локальных и средних по трассе относительных концентраций приземного озона от условий измерений. а – ясно, б – слабая переменная облачность, в – переменная облачность, ветер западный умеренный, г – утром безоблачно, облачность во второй половине дня. СГВ – среднее гринвичское время. 1 – ТЕИ-49С, 2 – ТриО-1.

При ясной безветренной погоде или слабой облачности между зданиями развивается описанная выше циркуляция воздуха, которая проявляется в виде расхождения показаний обоих приборов. Локальная концентрация озона у затененной стороны первого здания оказывается выше средней концентрации озона на трассе (рис. а, б).

В пасмурные дни или в условиях ветра вдоль зданий локальная циркуляция не возникает и показания приборов совпадают (рис. в). Ярким подтверждением правильности предложенной интерпретации является рис. г. Безоблачная погода в утренние часы стимулировала развитие местной вертикальной циркуляции, что привело к расхождению в показаниях приборов разного типа. Облачность в послеполуденные часы подавила вертикальную циркуляцию, что обусловило сближение показаний. Результаты измерений утром практически совпадают до тех пор, пока разница в температурах соседних сторон зданий не вызовет местную циркуляцию воздуха.

Таким образом, установлено, что многоволновая методика с использованием критерия стабильности источника позволяет уменьшить время измерения концентрации озона, снизив погрешность его определения. Измерения носят абсолютный харак-

тер при условии обеспечения совпадения спектральных распределений зондирующего излучения на “рабочей” и “нулевой” трассах. Проведенные эксперименты указывают на определяющую роль термической конвекции в формировании концентрации приземного озона. Совпадение измерений концентрации озона в локальной точке и средних значений на протяженной трассе не может быть достигнуто в общем случае, даже если выполнены требования ВМО по организации измерений приземного озона. Методы, основанные на измерении усредненных по трассе концентраций, предпочтительны для целей мониторинга приземного озона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болотко Л.М., Покаташкин В.И., Красовский А.Н., Тавгин В.Л. // Оптический журнал. 2004. Т. 71. № 1. С. 54–56.
2. Болотко Л.М., Красовский А.Н., Людчик А.М., Покаташкин В.И. // ЖПС. 2005. Т. 72. № 6. С. 832–836.
3. Technical Assistance Document for the Calibration of Ambient Ozone Monitors. EPA-600/4-79-056. 1979. 158 p.
4. Validation of a DOAS instrument for the measurement of atmospheric trace constituents. Environment Institute, UO2, JRC I-21020, Ispra (VA), Italy. 1996. 60 p.